Ueber Styryl-pyridiniumsalze

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Johannes Wolff

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1936
Tag der Promotion: 14. Oktober 1936

Jena 1936

Gustav Neuenhahn, Universitäts-Buchdruckerei, Jena

N 96

Referenten:

Prof. Dr. H. Leuchs

Prof. Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0242

Einleitung.

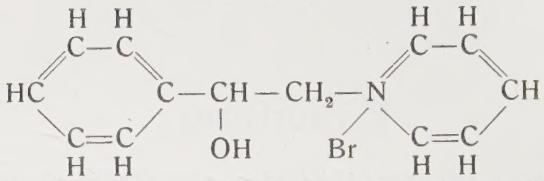
Kondensationen von Aldehyden oder Ketonen mit reaktiven Methyl- oder Methylengruppen führen, je nach den Reaktionsbedingungen, der Konstitution und den Kondensationsmitteln, zu Alkoholen oder, unter gleichzeitigem Wasseraustritt, zu einer >C=C<-doppelbindung, zu einem Äthylenderivat. Auch im letzten Fall nimmt man als primäres Produkt den Alkohol an, der dann in zweiter Reaktion den olefinischen Körper liefert. Beide Reaktionen, von denen die erste den speziellen Namen „Aldolkondensation" erhalten hat, wenn sie zwischen zwei Molekülen Aldehyd stattfindet, sind hinreichend bekannt. Es sei hier nur beispielsweise auf die Kondensation von zwei Molekülen Aceton hingewiesen, die in stark alkalischem Medium Diacetonalkohol liefert, während in saurem mit Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Zinkchlorid Mesityloxyd oder aus drei Molekülen Aceton Phoron entsteht; oder an die Bildung von Aldol aus zwei Molekülen Acetaldehyd in alkalischer Lösung, der durch Erwärmung, z. B. beim Destillieren, in Crotonaldehyd übergeht.

Ein recht interessanter Fall liegt bei der Bildung des Stilbazols vor. *Baurath*[1]) gelang die Herstellung aus α-Picolin und Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid als wasserabspaltendem Mittel bei 220° im Einschmelzrohr. Nach *E. Roth*[2]) entsteht durch Erhitzen von α-Picolin mit Benzaldehyd und Wasser unter Druck bei etwa 135° das entsprechende „Phenyl-α-picolyl-alkin" [C_6H_5—CH · (OH)—CH_2—C_5H_5N]. *Bach*[3]) glaubte durch Steigerung der Reaktionstemperatur auf 160° die Ausbeute an Alkin erhöhen zu können. Wie nun *K. Löffler* und *H. Grunert*[4]) zeigen konnten, ist diese Temperatur, ja selbst die von *E. Roth* angegebene, zu hoch, denn sie erhielten dabei in der Hauptsache Stilbazol.

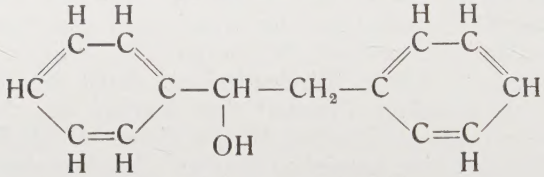
In den von *F. Kröhnke*[5]) entdeckten Pyridinium-äthanolen liegen nun Körper vor, die in ihrer Konstitution Ähnlichkeit mit dem erwähnten Alkin von *E. Roth* haben.

---

1) Baurath, B. **20**, 2719 (1887); B. **21**, 818 (1888).
2) E. Roth, B. **33**, 3478 (1900).
3) Bach, Inaug.-Diss. Breslau **1901**, s. bei K. Löffler und H. Grunert, B. **40**, 1342 (1907).
4) K. Löffler und H. Grunert, B. **40**, 1342 (1907).
5) F. Kröhnke, B. **66**, 604 (1933); B. **67**, 656 (1934); B. **68**, 1351 (1935).



1 - Phenyl - 2 - pyridiniumbromid - äthanol - (1)



Phenyl - α - picolyl - alkin

Auch sie entstehen durch aldolartige Kondensation [6]) von Benzaldehyd mit Methyl-pyridiniumbromid oder mit Phenacyl-pyridiniumbromid. Im ersten Fall sitzt der substituierte Äthanolrest [C_6H_5—CH · (OH)—CH_2—] in α-Stellung zum Stickstoff, im zweiten Fall dagegen am Stickstoff selbst, der hier fünfwertig in Form eines quartären Ammoniumsalzes vorliegt. Es schien interessant zu untersuchen, wie weit dieser Konstitutionsunterschied die Fähigkeit Wasser abzuspalten beeinflußt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, diese beiden Körpergruppen in ihren Eigenschaften in Parallele zu setzen. Zu diesem Zweck sollten die Pyridinium-äthanole auf ihre Fähigkeit Wasser abzuspalten untersucht und damit gleichzeitig ein Beitrag zur Kenntnis der Pyridinium-äthanole geliefert werden. Die dabei entstehenden Substanzen von der allgemeinen Formel C_6H_5—CH =CH—N · (X) · C_5H_5 mögen den Namen *„Styryl-pyridiniumsalze"* erhalten.

Das von *H. Emde* und *K. Franke* [7]) beschriebene „Styryl-pyridiniumchlorid" von der Formel C_6H_5—CH =CH—CH_2—N · (Cl) · C_5H_5 sollte, unter Benutzung der im *„Meyer-Jacobson"* [8]) vorgeschlagenen Nomenklatur, besser mit „Cinnamyl-pyridiniumchlorid" bezeichnet werden. Der Name ist wohl auf die ursprüngliche Benennung von Cinnamylchlorid (C_6H_5—CH=CH—CH_2Cl) als „Styrylchlorid" von *Ramdohr* [9]) zurückzuführen.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten dann die Eigenschaften dieser Styryl-pyridiniumsalze festgestellt werden.

6) Über die Bezeichnung „Kondensation" s. Fußnote 3) bei F. Kröhnke, B. **67**, 657 (1934).

7) H. Emde und K. Franke, Arch. der Pharm. **247**, 333—350 (1909).

8) V. Meyer und P. Jacobson, „Lehrbuch der organischen Chemie", B. **2**, T. 1, S. 607 Fußnote.

9) Ramdohr, Zeitschr. f. Pharm. **1858**, 20, vgl. Th. Posner, B. **26**, 1857 (1893)

Allgemeiner Teil.

A. Methoden zur Herstellung von Styryl-pyridiniumsalzen.

Die Möglichkeit, die Wasserabspaltung analog der Entstehung des Stilbazols durch Erhöhung der Reaktionstemperatur bei der Kondensation vorzunehmen, schied von vornherein aus, da die entstehenden Pyridinium-äthanole gegen Alkalien in der Wärme sehr empfindlich sind und rückläufig unter Abspaltung des entsprechenden Aldehyds zersetzt werden. Es mußte also in jedem Falle erst das entsprechende Äthanol gewonnen und dann in neutralem oder saurem Medium weitergearbeitet werden. Zur Ausarbeitung der Methodik benutzte ich im allgemeinen das bereits beschriebene [10]) *1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1),* oder ein entsprechendes anderes Salz dieses Äthanols.

Eins der gebräuchlichsten Mittel Wasser abzuspalten ist *konz. Schwefelsäure.* Hier ergab sich von vornherein eine Schwierigkeit. Die Bromide konnten zu dieser Methode nicht benutzt werden, da durch die Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf den freiwerdenden Bromwasserstoff Brom entsteht, das sich dann störend bemerkbar macht. Das Sulfat des Äthanols ließ sich durch doppelte Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure nicht gewinnen, da es leichter löslich ist als das Bromid. Mit Silbersulfat müßte es sich zwar herstellen lassen, doch wurde dieser Weg nicht eingeschlagen.

Für diesen Versuch wurde das Perchlorat benutzt. Die Perchlorate, sowohl der Äthanole wie auch der entstehenden Styryl-pyridiniumverbindungen, sind zwar sehr schwer löslich, was ihre Verwendung zu weiteren Untersuchungen stört; um aber festzustellen, ob überhaupt eine Wasserabspaltung möglich war, wurde dieser Versuch unternommen. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Substanz wurde durch Eisessig als Verdünnungsmittel gemäßigt. Nach einstündigem Kochen wurde die Reaktion abgebrochen, und es ließ sich nachweisen, daß tatsächlich Wasserabspaltung stattgefunden hatte, und das *Styryl-pyridiniumperchlorat* [C_6H_5—CH=CH—N · (ClO_4) · C_5H_5] entstanden war. Wegen der schon erwähnten Schwerlöslichkeit der Perchlorate, und der Gefahr einer Explosion bei der Hydrierung, die zum Konstitutionsbeweis vorgenommen werden sollte, mußte nach anderen Methoden gesucht werden, die es gestatteten, vom Bromid des Äthanols ausgehend, z. B. das Styryl-pyridiniumbromid zu gewinnen.

10) F. Kröhnke, B. **66,** 607 (1933).

Als nächstes wasserentziehendes Mittel wurde *wasserfreies Zinkbromid* benutzt. Sowohl durch Zusammenschmelzen des Äthanols mit dem Zinkbromid bei etwa 225°, wie auch durch *Kochen* der beiden Komponenten in Eisessig als Lösungsmittel am Rückflußkühler, ließ sich die gewünschte Reaktion bewirken. Der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Perchlorat aus der ersten Methode waren identisch.

Doch ergab sich hier eine neue Schwierigkeit. Das reine Styryl-pyridiniumbromid ließ sich nicht isolieren. Es entstanden gelb-grüne Blättchen, die noch Zinkbromid enthielten. Jedenfalls war eine Anlagerungsverbindung entstanden. Dafür sprachen die schwere Löslichkeit in kaltem Wasser, im Gegensatz zu der des Styryl-pyridiniumbromids (s. w. u.). Es lag aber nach der Kristallform eine einheitliche Verbindung vor. Ebenso zeigte sie einen scharfen und auch nach wiederholtem Umkristallisieren unveränderten Schmelzpunkt. Die Ascheprobe ließ Zinkoxyd als Rückstand. Bei der Veraschung fiel eine sehr merkwürdige Erscheinung ins Auge. Während Zinksalze bekanntlich die Flamme nicht färben, war hier ganz deutlich eine intensive blau-violette Farbe der Flamme zu beobachten. Diese Erscheinung muß wohl auf das Vorhandensein des Zinks in irgendeiner besonderen Form zurückzuführen sein, denn die Gase, die bei der Verkohlung der organischen Substanz entstehen, haben selbst auch keine flammenfärbenden Eigenschaften. Trotz der interessanten Erscheinung, die diese Verbindung bot, wurde sie nicht weiter untersucht, da die Zielsetzung dieser Arbeit eine andere war.

Vielmehr wurde durch Fällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff als Zinksulfid versucht, die Substanz vom anorganischen Bestandteil zu trennen. Nach der üblichen Methode wurde in die siedende essigsaure Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dabei wurde die Lösung kongosauer, ein Beweis dafür, daß das Zinksalz noch in irgendeiner Form Brom ionogen gebunden enthielt. Um die Fällung des Zinks vollständig zu machen, mußte also Natriumacetat als Puffer zugesetzt werden. Aus dem im Vakuum eingeengten Filtrat kristallisierte ein Gemisch von Styryl-pyridiniumbromid und Natriumbromid, das sich nicht durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln trennen ließ, da die Löslichkeiten der beiden Salze sich sehr gleichen. Der Versuch, das Ammoniumbromid, das durch Zusatz von Ammoniumacetat bei der Fällung entstanden war, durch Sublimation im Vakuum zu entfernen, scheiterte. Die Sublimation trat zwar bei etwa 220° ein, gleichzeitig zersetzte sich aber die Substanz.

In der Literatur ist keine Angabe zu finden, ob Zinkacetat wasserabspaltende Wirkung hat. Da es aber sein Kristallwasser bei 100° leicht verliert, wurde das Äthanolbromid damit erhitzt, in der Hoffnung, daß dabei auch Wasserentzug eintrete. Der Vorteil der Methode gegen die vorherigen hätte darin bestanden, daß in dem Filtrat des auszufällenden Zinksulfids keine anorganischen Beimengungen angefallen wären, und so nach dem Abdestillieren der entstandenen Essigsäure nur Styryl-pyridiniumbromid hätte zurückbleiben müssen. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich aber nur das Perchlorat des Ausgangsmaterials wiedergewinnen. Bei einer höheren Temperatur als 170° trat Zersetzung ein.

Ein sehr gutes wasserentziehendes Mittel ist *Oxalsäure*. Das Äthanolbromid wurde mit *wasserfreier Oxalsäure* zusammengeschmolzen. Bei dieser Temperatur (195° im Ölbade) trat starke Zersetzung ein. Die Schmelze war rot-braun gefärbt. Es ließ sich aus ihr mit Perchlorsäure kein kristallines Produkt gewinnen, sondern nur ein amorpher schmieriger Niederschlag. Mehr Aussicht auf Erfolg bot das Zusammenschmelzen mit *wasserhaltiger Oxalsäure,* die schon bei 101,5° schmilzt und bei dieser Temperatur bereits ihr Kristallwasser verliert. Die ersten Mengen dabei entstehender wasserfreier Oxalsäure wirken in der homogenen Schmelze auf das Äthanol ein, und die Reaktion ließ sich auf diese Weise bei viel niedrigerer Temperatur durchführen. Das gewünschte Ziel wurde so erreicht. Es zeigte sich aber, daß dabei das in Wasser schwer lösliche *Styryl-pyridiniumoxalat* entstand. Der Nachweis, daß die gewünschte Reaktion eingetreten war, ließ sich durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem aus dem ersten Versuch gewonnenen Perchlorat zeigen. Ferner ließ sich aus dem auf anderem Wege (s. w. u.) gewonnenen Styryl-pyridiniumbromid mit Oxalsäure ein Oxalat fällen, das in der Kristallform sowie auch im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem bei diesem Versuch angefallenen Produkt übereinstimmte. Dieser Versuch ist zwar an Sauberkeit, Schnelligkeit, Einfachheit und guter Ausbeute den anderen überlegen, nur die schwere Löslichkeit des entstehenden Oxalates gab Veranlassung, nach einer noch besseren Methode zu suchen.

In dieser Richtung schien ein bisher unveröffentlichter Versuch von *F. Kröhnke* für mich von Bedeutung zu sein. Bei dem Versuch, den Benzoylester des Äthanols zu gewinnen, war eine Substanz entstanden, deren Analysenwerte den Schluß nahelegten, daß hier das Additionsprodukt von Bromwasserstoff an das von mir gesuchte Styryl-pyridiniumbromid vorlag. Es bestand die Möglichkeit, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen vielleicht das

Äthylenderivat zu fassen. Das Gemisch von Äthanolbromid und *Benzoylbromid* wurde im Ölbad langsam erhitzt. Nachdem bei etwa 160° ziemlich schnell alles in Lösung gegangen war, so daß man annehmen konnte, daß eine Reaktion stattgefunden habe, wurde eine Probe abgegossen. Der Rest wurde weiter bis auf 220° (außen) zum *Sieden* erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich das gesuchte *Styryl-pyridiniumbromid* isolieren. Auch die vorher abgenommene Probe war schon dieses Endprodukt und nicht der Benzoylester des Äthanols — dessen intermediäre Bildung man vielleicht hätte annehmen können —, wie sich durch den Schmelzpunkt zeigen ließ. Auch die Farbe und die Kristallform beider Produkte war gleich. Ob der erwähnte Ester als Zwischenprodukt entsteht, wurde nicht untersucht.

Um zu zeigen, daß hier tatsächlich nicht das Benzoylderivat entstanden war, wurde dieser *Ester* mit Hilfe der bekannten Methode von *„Schotten-Baumann"* hergestellt. Die Verbindung ließ sich sehr gut gewinnen. Die Analysenwerte und Schmelzpunkte der beiden zur Diskussion stehenden Produkte zeigten einwandfrei, daß im ersten Fall das *Äthylenderivat,* im zweiten Fall der *Benzoylester des Äthanols* entstanden war.

Das Arbeiten mit Benzoylbromid, vor allem mit größeren Mengen, ist teuer und auch unangenehm. Der Versuch zeigte aber die Richtung, in der weitergearbeitet werden mußte, deutlich auf. Es mußten wasserentziehende Mittel angewandt werden, die selbst und deren Umsetzungsprodukte leicht zu entfernen waren, z. B. durch Ausäthern oder durch Destillieren. Deshalb erschienen Mittel wie *syrupöse Phosphorsäure* oder eine Lösung von *Phosphorpentoxyd* in Phosphorsäure von vornherein ungeeignet und wurden infolgedessen nicht angewandt, obgleich, auf Grund der gemachten Erfahrungen, anzunehmen ist, daß auch diese Mittel im Prinzip zum Erfolg führen würden.

Es wurde deshalb in Analogie zum ersten Versuch mit konz. Schwefelsäure und Eisessig, die Schwefelsäure durch *Essigsäureanhydrid* ersetzt. Das Reaktionsgemisch aus Äthanolbromid, Eisessig und Essigsäureanhydrid lieferte aber, selbst nach 24stündigem *Erhitzen am Rückflußkühler,* nur das *Acetylderivat des Äthanols.* Nur in einem Falle, beim *1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)* führte diese Methode zum *1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthylen.* Diese Substanz wurde später in den Kreis der Untersuchungen mit einbezogen, um die Methodik dieser Arbeit auch auf *Pyridinium-äthanole* mit *heterocyclischen Substituenten* auszudehnen. Die Versuche werden später noch genauer behandelt werden.

Nach diesem Versuchsergebnis lag der Gedanke nahe, aus den *Acetylderivaten* mit Hilfe *basischer Substanzen* Essigsäure abzuspalten. Anorganische Mittel wie Natronlauge, Natriumcarbonat u. a. schienen wegen der schon erwähnten Schwierigkeit, nämlich der Abtrennung von leicht löslichen anorganischen Salzen, ungeeignet, Pyridin und Chinolin dagegen mehr Erfolg zu versprechen, denn sie ließen sich durch Ausäthern leicht entfernen. Die Acetyläthanole wurden mit Pyridin bzw. mit Chinolin am Rückflußkühler erhitzt. Dabei trat Zersetzung oder Umlagerung unter Bildung eines roten Farbstoffes ein. Die Lösungen selbst waren aber noch vollkommen klar. Aus den mit Alkohol versetzten Lösungen fiel mit Perchlorsäure nur eine geringe Menge verschmierter Substanz. Der Farbstoff ließ sich durch intensives Behandeln mit Tierkohle entfernen. Auch aus dem klaren Filtrat war dann nichts zu gewinnen. Es ist anzunehmen, daß sich zwar zunächst das Styrylpyridiniumbromid gebildet hat und sich dieses dann erst zersetzte, denn wie später noch gezeigt werden wird, ist das Styryl-pyridiniumbromid gegen Basen sehr empfindlich, besonders beim Kochen, und liefert dabei immer einen solchen dunkelroten Farbstoff.

Eine naheliegende Folgerung aus diesem Versuch war, in *saurem Medium,* also mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, weiterzuarbeiten, und durch *Steigerung der Reaktionstemperatur* sekundär die Abspaltung von Essigsäure aus den sich primär bildenden Acetylderivaten zu erreichen. Dieser Weg erwies sich dann auch in jeder Beziehung als sehr brauchbar. Durch *Erhitzen* des Gemisches im Autoklaven unter *Druck* auf etwa 200—220° konnte in allen Fällen in sehr guter Ausbeute das entsprechende *Styryl-pyridiniumbromid* gewonnen werden. Bei der praktischen Durchführung der Methode ergaben sich noch eine ganze Reihe von Schwierigkeiten, die sich aber alle beheben ließen, und auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Im experimentellen Teil ist nur die Art angeführt, die sich als die beste erwiesen hat, und die auch immer angewandt wurde. Nach dieser Methode wurden folgende Substanzen hergestellt: 1. *Styryl-pyridiniumbromid,* 2. *p-Nitro-,* 3. *p-Chlor-,* 4. *2-, 5-Dichlor-,* 5. *2-, 6-Dichlor-styryl-pyridiniumbromid.* Auf die Herstellung der *Acetyl-derivate* der einzelnen untersuchten Äthanole wurde verzichtet. Nur vom *1-(2'-, 6'-Dichlorphenyl)-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)* wurde nach der oben beschriebenen Methode in glatter Reaktion die Acetylverbindung hergestellt. Die Entstehung in diesem Falle und beim *1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)* berechtigt wohl zu der Annahme, daß der Wasserabspaltung jeweils die Bildung des

Esters vorausgeht, um so mehr, als sich von einigen Äthanolen zwar nicht die *Äthylenverbindung* gewinnen ließ, aber das *Acetylderviat* eindeutig nachgewiesen wurde. So z. B. beim *1-Trichlormethyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)* und beim *1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1).*

Diese Untersuchungen wurden, entsprechend der eingangs gestellten Aufgabe, auch noch auf solche Pyridinium-äthanole ausgedehnt, die 1. am *Kohlenstoffatom 1* nicht isocyclisch, sondern *heterocyclisch* substituiert waren, 2. solche, die statt des Phenylrestes einen *aliphatischen Rest* trugen, 3. solche, die am *Kohlenstoffatom 2* noch einen *weiteren Substituenten* hatten, 4. solche, die statt des Pyridinrestes *den Isochinolinring* enthielten und 5. sollten auch solche Äthanole untersucht werden, die an Stelle des Pyridinringes *acyclisch* gebundenen Stickstoff enthielten. Es sollten dadurch ganz allgemein die Pyridinium- und ähnliche Äthanole, die nach der von *F. Kröhnke* entdeckten Methode gewonnen werden konnten, auf ihre Fähigkeit Wasser abzuspalten, untersucht werden.

Als Beispiel für den ersten Fall stand das schon früher erwähnte *1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)* zur Verfügung. Schon beim *Kochen am Rückflußkühler* mit Eisessig und Essigsäureanhydrid trat hier Wasserabspaltung ein. Es entstand eine intensiv gelb gefärbte Substanz. Sie schmolz bei etwa 189° unter Zersetzung, löste sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Wasser mit gelber Farbe auf. Die Lösungen zeigten starke gelbgrüne Fluoreszenz. Auf die Farbe und Fluoreszenz wird im späteren Teil dieser Arbeit noch eingegangen werden. Bei dieser Substanz war es so nicht möglich das Acetylderivat zu fassen, da ja schon sehr leicht die Äthylenverbindung entsteht.

Bei dem Versuch, die Wasserabspaltung im *Autoklaven,* wie oben beschrieben, vorzunehmen, trat starke Zersetzung ein. Bei dem Aufarbeiten dieses Ansatzes fiel ein Produkt an, das sich eigenartigerweise in verschiedenen Eigenschaften von dem durch Kochen am Rückflußkühler gewonnenen unterschied. Die Kristalle waren heller gelb. Ihre Löslichkeit in Wasser war geringer; in Alkohol waren sie sogar schwer löslich. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 290° (starke Zersetzung). Sie lösten sich in Wasser mit gelber Farbe, und die Lösung zeigte dieselbe typische gelb-grüne Fluoreszenz wie der andere Körper. Diese Erscheinungen ließen die Vermutung aufkommen, daß es sich um cis-trans-Isomeren handelte, die zu fassen hier gelungen war. Theoretisch sind solche Isomeren ja zu erwarten. Eigenartigerweise lieferten die Analysen aber Werte, die von den theoretischen abwichen, und zwar derart,

daß die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte zu hoch, die Stickstoffwerte zu niedrig waren. Es ließ sich keine stichhaltige Erklärung finden, für die diese Analysenwerte ein Beweis sein könnten. Aus dem Kohlenstoffwert läßt sich ein um zwei Einheiten kleineres Molekulargewicht errechnen. Hydrierung, Bromierung und Debromierung könnten hier vielleicht Klärung schaffen. Die Erscheinung wurde jedoch nicht weiter untersucht, da sie nicht im Rahmen der gestellten Aufgabe lag, andererseits die Wasserabspaltung sich aber hatte durchführen lassen, und die Existenz der beiden theoretisch möglichen Diastereomeren an einem anderen Äthylenderivat sich beweisen ließ. Im zweiten Teil wird auf diese Erscheinung noch eingegangen werden. Die Versuche ergaben aber doch eindeutig, daß sich aus Pyridinium-äthanolen mit heterocyclischen Substituenten verhältnismäßig leicht Wasser abspalten läßt und so die Herstellung von Äthylenderivaten möglich ist. Vielleicht spielt auch der ätherartig gebundene Sauerstoff eine entscheidende Rolle, denn auch bei den durch *Phenyl-methoxygruppen* substituierten Äthanolen scheint die Wasserabspaltung sehr leicht vonstatten zu gehen.

1-Trichlormethyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) wurde als Beispiel für ein Äthanol zur Untersuchung herangezogen, das statt des Phenylrestes am Kohlenstoffatom 1 einen aliphatischen Substituenten trägt. Durch *Kochen* mit Eisessig und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler ließ sich hier nur das Acetyl-äthanol gewinnen. Der Versuch, im *Autoklaven* die Wasserabspaltung durchzuführen, mißlang. Bei zu hohen Temperaturen, z. B. 220°, trat starke Zersetzung ein, und beim Aufarbeiten ließ sich aus dem Ansatz dann auch nur die Acetylverbindung isolieren. Der Phenylrest scheint also die Wasserabspaltung zu begünstigen. Dieses Ergebnis deckt sich mit der von *K. Löffler* und *H. Grunert* [11]) bei der Hydrierung des *„Phenyl-α-picolyl-alkins"* gemachten Beobachtung. Dabei trat zunächst Wasserabspaltung unter Bildung von Stilbazol ein, und erst dann wurde sowohl diese neue Doppelbindung wie der Pyridinring unter Bildung von *„α-Stilbazolin"* hydriert. Dagegen gelang es *„Methyl-α-picolyl-alkin"* zu hydrieren, ohne daß Wasserentzug eintrat.

Noch empfindlicher gegen die Behandlung mit Eisessig und Essigsäureanhydrid sind die an sich schon thermisch labilen Pyridinium-äthanole, die am Kohlenstoffatom 2 außer dem Pyridinring noch einen zweiten Substituenten tragen. Schon beim *Kochen* mit den bekannten Reagenzien am Rückflußkühler trat meist Zerstörung oder Umlagerung des Moleküls ein, so daß beim Aufarbeiten der Lösung nur ölige Rückstände blieben, die nicht zum Kristallisieren

11) K. Löffler und H. Grunert, B. **40**, 1348 (1907).

zu bringen waren. Untersucht wurden folgende Substanzen: 1. *1-Phenyl-2-äthyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1).* 2. *1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1).* 3. *1-(o-Chlorphenyl)-2-vinyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1).* 4. *1-, 2-Bisphenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1).* 5. *1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1).* Nur von der letzten Verbindung ließ sich ein kristallisierter Körper erhalten, der sich als das erwartete *Acetylderivat* erwies.

Um zu zeigen, daß es sich tatsächlich um die Acetylverbindung handelte, wurde nach der Methode von *Einhorn* und *Hollandt* [12]) in Eisessig in Gegenwart von Pyridin mit Acetylbromid das entsprechende *Acetylderivat* hergestellt, das dieselben Eigenschaften zeigte wie das hier durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gewonnene.

Aber auch diese Verbindung war sehr empfindlich und zersetzte sich sehr leicht beim Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol, wenn dabei bei einer Temperatur von mehr als 50° gearbeitet wurde. Der Rückstand dieser zu stark erwärmten Lösung war dann ein gelbes Öl, ähnlich denen, die bei den anderen Substanzen anfielen, das nicht kristallisierte. Auch das *1-, 2-Bisphenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1)* lieferte, neben viel öliger Substanz, geringe Mengen Kristalle, die aber nicht zu isolieren waren. Von dieser Art von Äthanolen scheinen also die, die einen Isochinolinring enthalten, gegen wasserentziehende Mittel am beständigsten zu sein. Sie sind auch thermisch stabiler als die Pyridiniumäthanole dieser Gruppe.

Die drei letzten der untersuchten Äthanole gehören andererseits schon in die Reihe derjenigen, die statt des Pyridinringes einen Isochinolinring enthalten. Auf Grund der gemachten Erfahrungen war kaum damit zu rechnen, bei dieser Art von Äthanolen die Wasserabspaltung durchführen zu können. Am geeignetsten schien das *1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1)* zu sein, da sich ja hier noch das Acetylderivat hatte isolieren lassen. Der Versuch zeigte aber nicht den gewünschten Erfolg. Die Lösung war nach dem Erhitzen im Autoklaven ganz intensiv permanganat-farbig. Der Farbstoff fiel aus der mit Wasser verdünnten Lösung mit Perchlorsäure als dickes, fast schwarzes Öl aus, das sich in Alkohol löste, auf Zusatz von Äther aber keinen Niederschlag gab. Durch intensives Behandeln der wäßrigen Lösung mit Tierkohle ließ er sich vollkommen entfernen. In dem Filtrat konnte dann nichts mehr nachgewiesen werden.

---

12) Einhorn und Hollandt, Ann. **301,** 95 (1898).

An dieser Stelle möchte ich noch auf eine merkwürdige Eigenschaft des 1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-isochinoliniumbromid-(acetyl-äthanols)-(1) hinweisen. Beim Zusatz von *Alkalien,* z. B. Natron- oder Kalilauge oder Natriumcarbonat zur wäßrigen Lösung, fiel augenblicklich ein weißer flockiger Niederschlag, der sich sehr schnell blau färbte. Beim Zusatz von Säuren löste er sich wieder. Die Lösung war dann allerdings gelb gefärbt, so wie wenn sie auf über 50° erhitzt worden wäre. Auch aus dieser Lösung fiel dann mit Alkalien wieder dieser weiße in blau übergehende Niederschlag. Dieser Farbstoff ist spielend in Chloroform löslich. Nach längerem Stehen des blauen Farbstoffes in der wäßrigen Lösung, wie auch der blauen Chloroformlösung geht die Farbe über grün in gelb über, die dann beständig ist. Es ist denkbar, daß der Luftsauerstoff für das Verschwinden der Farbe verantwortlich zu machen ist. Es wurde daraufhin versucht, unter möglichstem Ausschluß von Luft in einer Stickstoffatmosphäre zu arbeiten. Auch hier trat die blaue Farbe auf. Ob sich die Chloroformlösung unter Stickstoff langsamer entfärbt, ließ sich nicht entscheiden. Erst ein genau messendes Arbeiten unter einwandfreien Bedingungen könnte hier Klarheit schaffen. Schüttelt man die abgetrennte blaue Chloroformlösung mit wäßriger Perchlorsäure, so geht der blaue Farbstoff in einen gelben über, der auch in dem Chloroform gelöst bleibt. Beim Einengen dieser gelben Lösung bleibt ein gelbes Öl zurück, das dasselbe zu sein scheint, welches beim Kochen der Substanz entsteht und das nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Genau die gleichen Erscheinungen ließen sich beim *1-, 2-Bisphenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1)* nach dem Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid beobachten. Das berechtigt wohl zu der Annahme, daß auch in diesem Falle das *Acetylderivat* entstanden ist, obgleich es sich nicht, wie bereits erwähnt, isolieren ließ. Gleichzeitig ist das ein Beweis, daß das ortho-ständige Chloratom bei der Bildung des blauen Farbstoffes keine Rolle spielt, sondern daß die Erscheinung wohl auf die Anwesenheit des Isochinolinringes zurückzuführen ist, denn bei keinem anderen Acetylderivat ließ sich eine derartige Reaktion beobachten. Zieht man aber in Betracht, daß das 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-(acetyl-äthanol)-(1) und auch das entsprechende Styryl-pyridiniumbromid — beide allerdings erst beim Kochen mit Alkalien und organischen Basen — einen intensiv roten Farbstoff liefern, so könnte man vielleicht annehmen, daß sich jeweils erst die entsprechende Äthylenverbindung bildet, die dann unter dem Einfluß der Basen in den Farbstoff umgelagert wird. Vielleicht spielt auch die große Belastung des Kohlenstoffatoms 2 eine Rolle. Um auf diesem Weg

dem Problem näher zu kommen, wurde versucht, das *1-(o-Chlorphenyl)-2-(α-naphthyl)-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)* herzustellen. Die Kondensation dieses Äthanols gelang aber nicht.

Als letzte Art von Äthanolen sollten solche untersucht werden, die nicht cyclisch gebundenen Stickstoff enthielten. Sie lassen sich nicht nach der Kondensationsmethode von *F. Kröhnke* gewinnen. Zur Herstellung wurde versucht, *Styrolbromhydrin* [13]) mit *Triäthylamin* bzw. mit Diäthylamin umzusetzen. Diese Methode ist im Prinzip gleich der von *Tiffeneau* und *Fournau* [14]), die Jodmethyl-phenyl-carbinol, also das entsprechende Jodhydrin, mit Dimethylamin zur Reaktion brachten. Versuche in dieser Richtung mißlangen, sowohl beim Triäthyl- wie auch beim Diäthylamin. In beiden Fällen schieden sich beim Erwärmen plötzlich Kristalle ab, die sich als das entsprechende *bromwasserstoffsaure Salz* des angewandten *Amins* erwiesen. Das dabei wahrscheinlich entstehende Styroloxyd wurde nicht isoliert. Auch der andere Weg, durch *Reduktion* der entsprechenden *Ketone, z.* B. des *Phenacyltriäthyl-ammoniumbromids,* zu den entsprechenden Äthanolen zu gelangen, mißlang. Auch hier trat Spaltung ein, und es ließ sich das Triäthyl-ammoniumhydrobromid nachweisen. Dieser Mißerfolg war allerdings zu erwarten, denn es gelingt schwer oder gar nicht, *α-Aminoketone* zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren [15]). Mit Aminen, wie Mono- oder Dimethylamin müßte man aber doch zu den gewünschten Äthanolen kommen, denn die Umsetzung mit Jodhydrin ist ja *Tiffeneau* und *Fournau* (s. o.) gelungen und ebenso gelingt die Reduktion des *ω-(Amino-methyl)-aceto-brenzkatechins* zum *Adrenalin.* Diese Versuche wurden in dieser Arbeit jedoch nicht angestellt, da sie jetzt in einer anderen Arbeit unter anderen Gesichtspunkten unternommen werden.

B. Untersuchungen an Styryl-pyridiniumsalzen.

Nachdem die Herstellung der Styryl-pyridiniumsalze gelungen war, mußte zunächst ein *Konstitutionsbeweis* geführt werden. Hierzu kamen zwei Wege in Betracht. Erstens die Synthese aus ω-Bromstyrol und *Pyridin,* und zweitens die *Hydrierung* mit *einem Molekül* oder, unter gleichzeitiger Reduktion des Pyridinringes, mit *vier Molekülen Wasserstoff.*

---

13) J. Read und W. G. Reid, Journ. chem. Soc., London **1928,** 1487.

14) Tiffeneau und Fournau, A. ch. (8) **10**, 348 (1907); Bl. (4) **13**, 974 (1913).

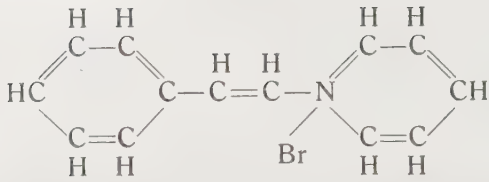
15) Vgl. Houben-Weyl, „Die Methoden der organischen Chemie", 3. Aufl. Bd. 2, S. 283.

Die erste der beiden Methoden hatte wenig Aussicht auf Erfolg, denn einmal sind Halogenatome, die an einer Doppelbindung sitzen, wenig reaktionsfähig, und ferner war bei der schon erwähnten Empfindlichkeit der Styryl-pyridiniumsalze gegen Basen zu erwarten, daß — wenn überhaupt die Bildung eintrat — sie sofort zersetzt werden würden. Diese Befürchtungen bewahrheiteten sich in der Tat. Beim *Kochen* der beiden Komponenten am Rückflußkühler bildete sich eine tiefrote Lösung, aus der nichts zu isolieren war. Allerdings kann man daraus wohl schließen, daß an sich wohl die gewünschte Reaktion eingetreten war, denn die Erscheinungen hierbei entsprachen ganz den weiter oben bei der Einwirkung von Pyridin oder Chinolin auf 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-(acetyl-äthanol)-(1) beschriebenen. Für die praktische Herstellung von Styryl-pyridiniumsalzen hätte diese Methode, ihre Durchführbarkeit vorausgesetzt, keine Bedeutung gehabt, da beliebig substituierte ω-Bromstyrole sehr schwer zugänglich sind.

Die *Hydrierung* mit Platindioxyd in wäßriger Lösung ließ sich glatt durchführen. Es zeigte sich dabei, daß der Pyridinring leichter hydriert wurde als die Doppelbindung des Styrylrestes, denn nach der Aufnahme von nur einem Molekül Wasserstoff ließ sich aus der Lösung in der Hauptsache Ausgangsmaterial wiedergewinnen. Auch die schwach gelbe Farbe und die Fluoreszenz der Lösung waren noch immer vorhanden. In einem neuen Versuch sank dann die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme nach dem Verbrauch von vier Molekülen Wasserstoff stark ab. Diese, jetzt farblose und fluoreszenzfreie Lösung lieferte beim Aufarbeiten in sehr guter Ausbeute das *N-(β-Phenyl-äthyl)-piperidinhydrobromid*. Um den Beweis noch zu kräftigen, wurde das *N-(β-Phenyl-äthyl)-pyridiniumbromid* [16]), dessen Konstitution durch die Synthese aus β-Phenyl-äthylbromid und Pyridin einwandfrei feststeht, mit drei Molekülen Wasserstoff zum *N-(β-Phenyl-äthyl)-piperidinhydrobromid* reduziert. Die Identität beider Substanzen ließ sich durch die Verbrennung sowie durch den Schmelzpunkt und den Mischschmelzpunkt eindeutig zeigen.

Die neu entstandenen Styryl-pyridiniumsalze bieten auch vom theoretischen Standpunkt einiges Interesse. Durch die Herstellung der Äthylenbrücke zwischen dem Phenyl- und dem Pyridinring entstand ein *System* von *konjugierten Doppelbindungen*. Es war infolgedessen eventuell zu erwarten, daß diese Verbindungen farbig sein würden.

16) F. Kröhnke, B. **67**, 666 (1934).



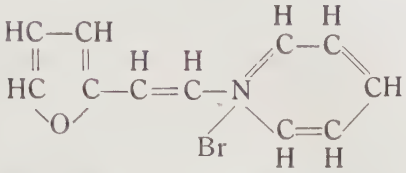
Nun liegen zwar im *Stilben* und *im Stilbazol* ähnliche Systeme vor, die aber beide farblos sind. Doch besitzt Stilben nur zwei gleichartige Ringsysteme, und gegen die letztgenannte Verbindung besteht der Unterschied, daß der Stickstoff, wie bereits erwähnt, direkt an dem Äthylenkohlenstoffatom sitzt, während er dort in α-Stellung steht, und außerdem liegt er hier als quartäres Salz vor.

Die vermutete Farbe trat in der Tat auf. Das einfache *Styryl-pyridiniumbromid* sowie das *p-Chlor,* das *p-Nitro-,* das *2-, 5-Dichlor-styryl-pyridiniumbromid* sind zwar schwach, aber deutlich gelb. Sie absorbieren also im violetten Teil des Spektrums. Außerdem fluoreszieren die Lösungen, besonders in Verdünnung, blau-violett. Die Absorption erstreckt sich also bis in den ultravioletten Bereich, denn nach dem Gesetz von *Stokes* besitzt das bei der Fluoreszenz emittierte Licht eine größere Wellenlänge als das erregende, absorbierte Licht. Beim Trocknen im Vakuum verlieren sie ihr Kristallwasser, und dabei vertieft sich die Farbe. Es scheint zunächst merkwürdig, daß die Perchlorate aller Verbindungen farblos sind. Die Fluoreszenz zeigt aber, daß die Absorption weiter in den ultravioletten Bereich verschoben worden ist. Eine Ausnahme bildet das 2-, 6-Dichlor-styryl-pyridiniumbromid, das vollkommen farblos ist. Vielleicht liegt auch hier die Absorption stark im Ultravioletten, so daß sie sich nicht auf das Auge auswirken kann.

Eine Verschiebung der Absorption in den längeren Wellenbereich läßt sich durch Einführung von *Methoxy-* oder *Methylendioxygruppen* in den *Phenylrest* erreichen. Solche, von Fräulein *E. Schöne* im Auftrage von Herrn Dr. *F. Kröhnke* unter ganz anderen Gesichtspunkten nach der von mir ausgearbeiteten Methode hergestellten Styryl-pyridiniumbromide, zeigten alle eine ganz intensive, gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz. Auch in dem von mir schon früher erwähnten *1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthylen* lag ein stark gelb gefärbter Körper vor, dessen Lösungen grün fluoreszierten. Diese Farberscheinungen theoretisch zu klären, ist, bei dem geringen experimentellen Material, sehr schwer und benötigt sicher noch eine genauere Bearbeitung.

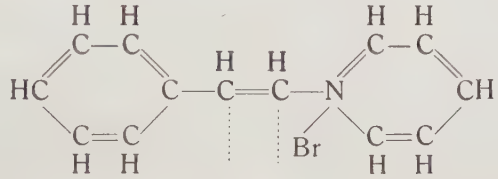
Das System von konjugierten Doppelbindungen allein für die Farbe verantwortlich zu machen, scheint mir nicht ausreichend. Es wäre dann nicht einzusehen, warum Stilben und Stilbazol farblos

sind. Außerdem liegt im *1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthylen* ein System vor, das nur *sechs Doppelbindungen* hat, trotzdem aber stärker gefärbt ist.



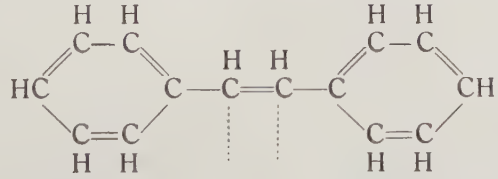
Zieht man die Theorie von *Dilthey* und *Wizinger*[17]) zur Klärung heran, so müßte man das Styryl-pyridiniumbromid (1) mit *zwei koordinativ ungesättigten Kohlenstoffatomen* folgendermaßen formulieren:

(1)

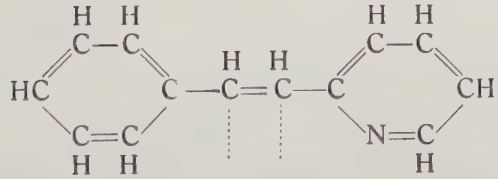


Doch treffen für das *Stilben* (2) und das *Stilbazol* (3) ganz analoge Formeln zu:

(2)



(3)



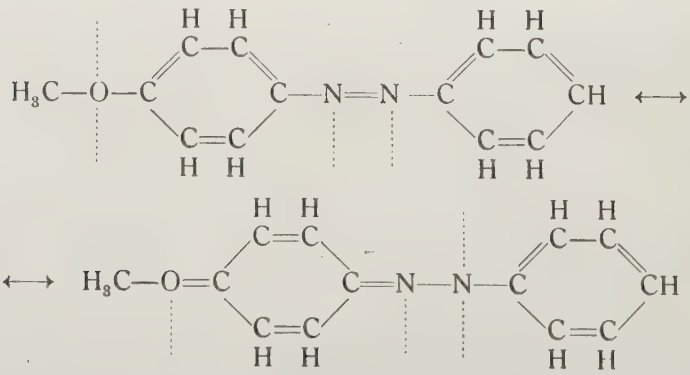
Aber gerade bei dieser Formulierung macht sich die schon erwähnte verschiedene Konstitution des Stilbazols und des Styryl-pyridiniumbromids bemerkbar, die meines Erachtens allein für die Farbe verantwortlich zu machen ist. Styryl-pyridiniumbromid selbst ist ein Salz des quartären Stickstoffs, das in wäßriger Lösung in

17) R. Wizinger, „Organische Farbstoffe", 1933.

Ionen dissoziert. Dagegen ist Stilbazol wasserunlöslich. Der Pyridinring kann sich infolgedessen hier gleichzeitig als farberregender Substituent auf das positive Ion auswirken, während diese Möglichkeit im Stilbazol nicht gegeben ist.

Eine ähnliche Rolle spielt wohl der *Furanring* in dem *1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthylen.* Einerseits erweitert er das System von konjugierten Doppelbindungen, wenn auch nicht in dem Maße wie der Phenylring, andrerseits wirkt er gleichzeitig durch sein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom als positivierender Substituent auf das positive Ion, genau wie die *Methoxy-* oder die *Methylendioxygruppen* in dem bereits erwähnten *3-, 4-Methylendioxy-* und dem *sym. Trimethoxy-styryl-pyridiniumbromid.*

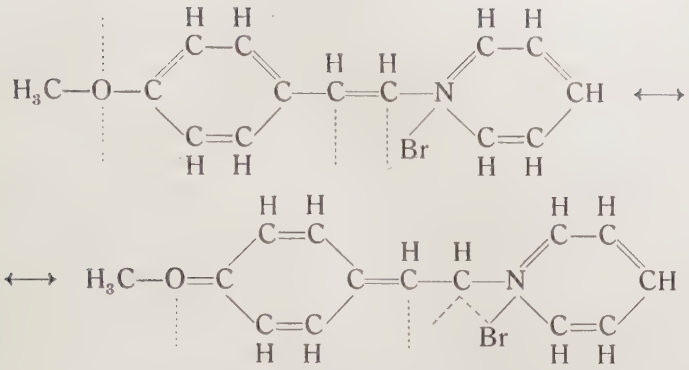
In diesem Zusammenhang möchte ich nicht versäumen, auf die Ähnlichkeit der Styryl-pyridiniumsalze mit den von *B. Eistert*[18]) untersuchten *p-Oxy-* bzw. *p-Methoxy-azobenzolen,* die auch intensiv gefärbt sind, hinzuweisen. Verfasser zieht zur Erklärung der Farbe die von *F. Arndt* zuerst bei *Pyronen* angewandte Theorie heran. Er nimmt dementsprechend als Ursache des farbigen Zustandes bei solchen Systemen eine *„Resonanz",* eine Art fluktuierendes Gleichgewicht zwischen einem *normalen* System der Bindungen und einem *chinoiden* an, indem die koordinativ ungesättigten Stellen in dem Molekül wandern. Man bezeichnet einen derartigen Zustand eines Moleküls auch als *„Zwischenstufe".* Die Formulierung wäre dann folgende:



p-Methoxy-azobenzol (Eistert).

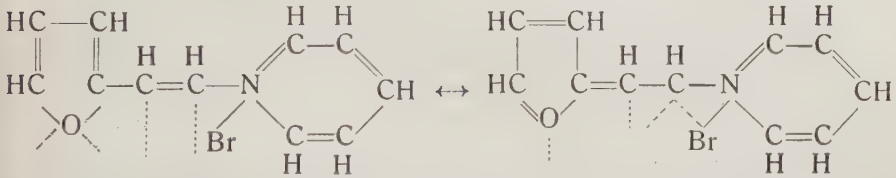
Will man hier eine Parallele zu den vorliegenden Styryl-pyridiniumsalzen ziehen, so müßte man sie folgendermaßen formulieren:

18) B. Eistert, Z. ang. Ch. **49,** 33 (1936).



p-Methoxy-styryl-pyridiniumbromid.

Die Ähnlichkeit geht aus den Formeln ohne weiteres hervor. Besonders gut geeignet scheint diese Erklärung für die Art von Styryl-pyridiniumsalzen zu sein, für die hier nur ein Beispiel angeführt ist. Als logische Konsequenz dieser Theorie müßte man dann für das *1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthylen* eine Resonanz zwischen folgenden Formeln annehmen:



Auch in diesem Falle spielt also, wie auch oben angenommen wurde, der Sauerstoff des Furanringes für die intensive Farbe die entscheidende Rolle.

Wenn sich für diesen Fall auch die Theorie heranziehen läßt, so gibt sie allerdings keine Auskunft über die Entstehung der Farbe des einfachen Styryl-pyridiniumbromids.

Gegen diesen Vergleich spricht aber vor allen Dingen das Auftreten eines koordinativ zweifach ungesättigten Kohlenstoffatoms, dessen Existenz bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Als weitere Eigenschaft des Styryl-pyridiniumbromids wurde das Verhalten gegen *Brom* untersucht. Es war zu erwarten, daß die Doppelbindung Brom unter Bildung des entsprechenden *Dibrom-styryl-pyridiniumbromids* [C_6H_5—CH · Br—CH · Br—N · (Br) · C_5H_5] addieren würde. Bei *Zimmertemperatur* bildet sich aber sowohl in Eisessig mit Brom-Eisessig-Lösung wie auch in Wasser mit konz. Bromwasser zunächst ein in beiden Löungsmitteln

praktisch unlösliches *gelbes Dibrom-perbromid* des *Styryl-pyridiniumbromids* [$(C_6H_5—CH=CH—N \cdot (Br) \cdot C_5H_5) \cdot Br_2$] *(Perbromid 1)*.

Unter denselben Bedingungen gelang es auch entsprechende *Perbromide* des *p-Chlor-* und des *2-, 6-Dichlor-styryl-pyridiniumbromids* herzustellen.

Dieses Perbromid 1 machte aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei, das sich mit Stärke nachweisen ließ. Beim Behandeln mit Aceton bei Zimmertemperatur, schneller beim Kochen, trat Entfärbung der Kristalle und Bildung von Bromaceton ein, das sich durch den stechenden Geruch erkennen ließ. Wurde die Bromierung dagegen in der *Siedehitze* ausgeführt, so entstand in beiden genannten Lösungsmitteln ein *rot-orangefarbiges Perbromid (Perbromid 2)*, das sich als das *Dibrom-perbromid* des erwarteten *Dibromids* identifizieren ließ [$(C_6H_5—CH \cdot Br—CH \cdot Br—N \cdot (Br) \cdot C_5H_5) \cdot Br_2$]. Dieses Perbromid 2 bildete sich auch, wenn das Perbromid 1 in Eisessig aufgeschwemmt und dann zum Sieden erhitzt wurde; ein weiterer Beweis dafür, daß im Perbromid 1 tatsächlich ein Perbromid vorliegt, denn nur derartig gebundenes Brom kann noch bromierend wirken. Auch dieses Perbromid lieferte mit Kaliumjodid-Lösung Jod und ließ sich mit Aceton langsam bei Zimmertemperatur, schneller beim Kochen debromieren. Dabei trat Entfärbung ein. Das entstehende Bromaceton war auch hier wie oben deutlich nachzuweisen. Es blieb eine weiße Substanz zurück, die, wie die Analyse ergab, das *Dibrom-styryl-pyridiniumbromid* [$C_6H_5—CH \cdot Br—CH \cdot Br—N \cdot (Br) \cdot C_5H_5$] war. Die Addition von Brom findet also in dem erwarteten Sinne statt, allerdings nur bei Anwendung etwas energischer Bedingungen und nur bei Gegenwart von zwei Molekülen Brom, da sich stets das Perbromid 2 bildet. Die Anwendung von Wärme ist allerdings vielleicht durch die Unlöslichkeit des Perbromids 1 bei Zimmertemperatur bedingt, derart, daß das zweite Molekül Brom auf die sich bildende feste Phase nur sehr schwer oder gar nicht einwirken kann.

Zur Herstellung des *Bromhydrins* des *Styryl-pyridiniumbromids* konnte die von *J. Read* und *W. G. Reid* [19]) angewandte Methode zur Darstellung von Styrolbromhydrin aus Styrol mit Hilfe von Bromwasser in der Wärme nicht angewandt werden, denn wie die eben beschriebenen Versuche zeigten, entstand dabei Perbromid 2. Aber auch die Anwendung von reiner wäßriger unterbromiger Säure auf die wäßrige Lösung des Styryl-pyridiniumbromids lieferte nur ein perbromidhaltiges Dibromid. Offenbar wird Brom sehr viel leichter addiert. Dadurch wird der Zerfall der unterbromigen Säure durch Verschieben des Gleichgewichtes be-

19) J. Read und W. G. Reid, Journ, chem. Soc., London **1928**, 1487.

schleunigt. In demselben Sinne wirken außerdem die Bromionen des Styryl-pyridiniumbromids, denn das Vorhandensein von Bromwasserstoff hemmt ja bekanntlich die Bildung der unterbromigen Säure aus Brom und Wasser, und verschiebt das Gleichgewicht zuungunsten der Bildung dieser Säure unter Rückbildung der beiden Ausgangsstoffe.

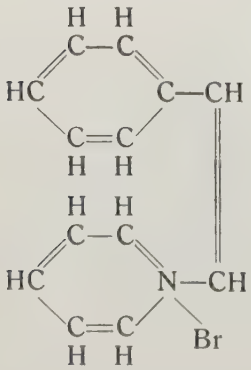
Es lag nahe, analog der Bildung des 2-(β-Phenäthinyl)-pyridinis [20]), das *Scheuing* und *Winterhalder* aus dem Dibromstilbazol durch Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff mit Hilfe von alkoholischer Kalilauge gewonnen hatten, zu versuchen, aus dem Dibrom-styryl-pyridiniumbromid das entsprechende *Acetylenderivat* zu gewinnen. Da sich aber diese Pyridiniumsalze, wie schon öfter gezeigt wurde, als sehr empfindlich gegen Alkalien erwiesen hatten, schien auch dieser Versuch von vornherein wenig Erfolg zu versprechen. Diese Befürchtungen bestätigten sich in der Tat. Auch hier trat beim Behandeln des Dibrom-styryl-pyridiniumbromids mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumalkoholat, selbst bei Anwendung von nur 1/10-n Lösungen, Rotfärbung der Lösung ein, aus der sich dann nichts mehr gewinnen ließ. Um zu den gewünschten Acetylenderivaten zu kommen, würde wahrscheinlich die zweimalige Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Glykolderivat mit Essigsäureanhydrid und Eisessig unter Druck nach der oben beschriebenen Methode eher zum Ziel führen. Dieses Glykolderivat würde sich mit Hilfe von Benzoepersäure gewinnen lassen, dagegen wohl nicht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, da diese Oxydation ja in alkalischer Lösung ausgeführt werden würde. Diese Untersuchungen wurden aber nicht durchgeführt, da sie nicht zur Zielsetzung dieser Arbeit gehörten.

Wie schon eingangs erwähnt, ist bei diesen Styryl-pyridiniumsalzen das Auftreten von *cis-trans-Isomeren* theoretisch zu erwarten. Die Isolierung beider Formen gelang tatsächlich beim einfachsten Styryl-pyridiniumbromid. Beim *Debromieren* des oben beschriebenen *Perbromids 1* mit Aceton blieben schwach gelbliche, stäbchenförmige Kristalle zurück, die nicht, wie zu erwarten war, den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials zeigten, sondern den um etwa 30° höheren von 129/130°. Sie waren frei von elementarem Brom, wie sich durch eine Probe mit Kaliumjodid-Lösung prüfen ließ. Sie lösten sich leicht in Wasser und zeigten dabei die typisch blaue Fluoreszenz. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig durch Zugabe von wenig Äther blieb der Schmelzpunkt konstant. Auch wenn die Debromierung in der Wärme oder in Aceton und Eisessig im Verhältnis 1:1 durchgeführt wurde, ließ sich immer wieder dieses Produkt gewinnen. Der Mischschmelzpunkt (95/115°) mit

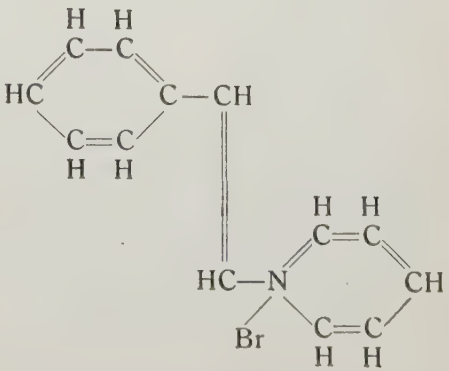
20) Scheuing und Winterhalder, A. **473,** 129 und 135 (1929).

dem Ausgangsäthylen zeigte eine deutliche Depression. Die an der Luft auf Ton getrocknete Substanz lieferte Analysenwerte, die auf das Dihydrat des Styryl-pyridiniumbromids stimmten. Beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 56° verlor sie 12% Wasser, was dem bei fast allen Styryl-pyridiniumbromiden beobachteten Gehalt von zwei Molekülen Kristallwasser entspricht. Die Analysenwerte dieser getrockneten Substanz stimmten mit denen des Styryl-pyridiniumbromids überein. Nach dem Trocknen zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 159/161°. Die *Hydrierung* mit Platindioxyd in wäßriger Lösung führte unter Aufnahme von *vier* Molekülen Wasserstoff zu dem oben bereits erwähnten *N-(β-Phenyl-äthyl)-piperidin-hydrobromid. Die Identität* beider Substanzen ließ sich einwandfrei durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigen. Alle diese Erscheinungen legten die Vermutung nahe, daß hier eine andere Form des Styryl-pyridiniumbromids vorlag.

Nach der *Ostwaldschen Stufenregel* entsteht bei Reaktionen, die Existenz verschiedener Formen vorausgesetzt, zunächst immer die energiereichere. Das scheint auch hier der Fall zu sein. Die bei der Herstellung des Styryl-pyridiniumbromids anfallende niedriger schmelzende Substanz muß diese Form sein, denn die Höhe der Schmelzpunkte zweier Isomeren ist ein Kriterium für den energetischen Zustand. Durch die Bromierung wird nun die Umlagerung in die energieärmere Form bewirkt. Wenn diese Annahme stimmt, müßte sich durch *Zuführen* von Energie — am besten unter den Bedingungen des Entstehens — wieder die niedriger schmelzende Form gewinnen lassen. Das Experiment bestätigte diese Vermutung vollkommen. Nach einstündigem *Erhitzen* des *hochschmelzenden Styryl-pyridiniumbromids* in *Eisessig* und *Essigsäureanhydrid* unter *Druck* auf 220° ließ sich eine Form gewinnen, die wie die erste bei 101° schmolz. Damit war die Annahme erwiesen, daß hier die beiden *cis-trans-Isomeren* des *Styryl-pyridiniumbromids* vorlagen. Die Konstitution der beiden Formen wäre dann folgende:



cis-Form



trans-Form

Eigenartig erscheint die Tatsache, daß die Perchlorate der beiden Formen, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ergaben, identisch sind. Es ist anzunehmen, daß die Umwandlung in die energiearme Form sehr leicht eintritt. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß im Styryl-pyridiniumbromid wohl ein Grenzfall der Existenzmöglichkeit der energiereichen Formen vorliegt. Es gelang nämlich nicht, durch *Debromieren* der *Perbromide* des *p-Chlor-styryl-pyridiniumbromids* und des *2-, 6-Dichlor-styryl-pyridiniumbromids* eine andere Form als die des Ausgangsmaterials zu gewinnen. Es scheint sich also hier von vornherein das stabile, energieärmere Produkt zu bilden. Dafür sprachen auch wohl die relativ hohen Schmelzpunkte dieser Styryl-pyridiniumbromide von etwa 228/229° bzw. 283/284°. Eine Entscheidung, ob die niedriger schmelzende Form die cis-Form darstellt, wie es ja im allgemeinen der Fall ist, ihr also die erste der beiden Formeln zuzuschreiben ist, oder ob die höher schmelzende diese Konfiguration hat, läßt sich nicht treffen.

C. Zusammenfassung.

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigten, daß die Wasserabspaltung aus den Pyridinium-äthanolen unter Bildung von Styryl-pyridiniumsalzen möglich ist. Es mußten aber, im Gegensatz zum Stilbazol, ziemlich starke wasserentziehende Mittel und recht energische Bedingungen angewandt werden. Das gewünschte Ziel ließ sich durch Zusammenschmelzen mit wasserfreiem Zinkbromid oder mit wasserhaltiger Oxalsäure, durch Kochen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig oder mit Zinkbromid in Eisessig oder mit Benzoylbromid am Rückflußkühler erreichen. Als die beste Methode erwies sich aber die des Erhitzens unter Druck mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, die infolgedessen auch immer bei den experimentellen Untersuchungen angewandt wurde. Auf diese Weise wurde die Herstellung von *Styryl-pyridiniumbromid,* von *p-Chlor-,* von *p-Nitro,* von *2-, 5-Dichlor-* und *2-, 6-Dichlor-styryl-pyridiniumbromid* durchgeführt.

Auch das *1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthylen* ließ sich nach demselben Prinzip gewinnen. Hier genügten aber schon bedeutend mildere Bedingungen, die bei den erstgenannten Substanzen nur zu einem Zwischenprodukt, zu den entsprechenden Acetylderivaten, führten. Diese Verbindung war ein Vertreter eines heterocyclisch substituierten Pyridinium-äthanols. Ob die erwähnten Beobachtungen für alle derartigen Äthanole verallgemeinert werden können, läßt sich nicht entscheiden.

Die Wasserabspaltung gelingt offenbar nicht bei solchen Pyridinium-äthanolen, die nicht cyclisch, sondern acyclisch substituiert sind, ferner nicht bei solchen, die am Kohlenstoffatom 2 noch weitere Substituenten tragen und auch nicht bei Isochinolinium-äthanolen. Äthanole, die nicht cyclisch gebundenen Stickstoff enthielten, wurden nicht weiter untersucht, da sie in einer anderen Arbeit unter anderen Gesichtspunkten zur Diskussion stehen.

Die Vermutung, daß die *Styryl-pyridiniumsalze farbig* sein würden, bestätigte sich. Ein einwandfreier Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe, der ja auch ganz allgemein noch nicht bekannt ist, ließ sich nicht aufzeigen. Für solche Untersuchungen reicht wohl auch das vorhandene experimentelle Material nicht aus.

Gegen katalytisch angeregten Wasserstoff erwies sich der Pyridinring des Styryl-pyridiniumbromids empfindlicher als die Äthylendoppelbindung, doch ließ sich auch sie unter Bildung des entsprechenden *N-(β-Phenyl-äthyl)-piperidin-hydrobromids* reduzieren.

Bei der Einwirkung von Brom auf das Styryl-pyridiniumbromid bildete sich zunächst bei Zimmertemperatur das *Dibrom-perbromid* des *Styryl-pyridiniumbromids (Perbromid 1)*. Unter energischeren Bedingungen, z. B. beim Kochen, wurde ein Molekül Brom addiert. Dieses *Dibrom-styryl-pyridiniumbromid* bildete mit überschüssigem Brom das entsprechende *Dibrom-perbromid (Perbromid 2)*.

Durch Debromierung des Perbromids 1 ließ sich eine höher schmelzende Form des Styryl-pyridiniumbromids gewinnen, die dann durch Zufuhr von Energie, unter den Bedingungen der Herstellung der Styryl-pyridiniumbromide, wieder in die instabile, energiereichere Form überging. Da theoretisch *cis-trans-Isomeren* der *Styryl-pyridiniumsalze* zu erwarten sind, und die oben beschriebenen Erscheinungen mit denen solcher Isomeren übereinstimmten, ist wohl der Beweis erbracht, daß hier tatsächlich diese beiden Formen vorlagen.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß die *physiologische* Untersuchung der Styryl-pyridiniumsalze ganz unerwartete und besonders interessante Ergebnisse gezeigt hat, die aber noch nicht abgeschlossen sind, und auf die ich auch aus patentrechtlichen Gründen hier nicht eingehen kann.

Experimenteller Teil.

1. Styryl-pyridiniumperchlorat aus 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) durch Kochen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig am Rückflußkühler.

1,5 g 1-Phenyl-2-pyridiniumperchlorat-äthanol-(1) [21]) wurden mit 6 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Das Äthanol war in dem Eisessig nicht vollkommen löslich. Beim Zusatz der Schwefelsäure trat unter Erwärmung Lösung ein. Schon jetzt zeigte sich die blau-violette Fluoreszenz, die für das Vorhandensein der Styryl-pyridiniumverbindung typisch ist. Die Lösung wurde 1 Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Perchlorsäure fiel das Styryl-pyridiniumperchlorat in fast quantitativer Ausbeute als nadelförmige Kristalle aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser zeigte es den konstanten Schmelzpunkt von 171/172°. Es war in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die Lösung fluoreszierte blau-violett.

125,1 mg Sbst. (bei 100° geringer Verlust)
254,1 mg CO_2, 54,1 mg H_2O.
112,0 mg Sbst. 226,8 mg CO_2, 46,3 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{12}O_4NCl$ (281,5)	Ber.	55,42%	4,26%.
	Gef.	55,40%	4,80%.
		55,23%	4,59%.

Aus der heißen wäßrigen Lösung fielen mit Pikrinsäure lange, haarfeine, gelbe Kristalle vom Schmp. 210/212° (Zers.).

2. Styryl-pyridiniumperchlorat durch Zusammenschmelzen mit wasserfreiem Zinkbromid.

1 g 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) [22]) (diese Verbindung ist bei den folgenden Versuchen einfach mit „Bromid" bezeichnet) wurden mit 10 g wasserfreiem Zinkbromid 5 Stunden im Ölbad auf 220—225° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze in 10 ccm heißem Wasser aufgenommen. Es blieben geringe Mengen eines flockigen Niederschlages (wahrscheinlich $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)Br$ oder Zn_2OBr_2) zurück, die mit wenigen Tropfen Bromwasserstoffsäure in Lösung gingen. Beim Abkühlen

21) F. Kröhnke, B. **66**, 607 (1933).
22) F. Kröhnke, B. **66**, 607 (1933).

fielen 1,6 g eines schmutzig gelben Niederschlages. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 15 Teilen Wasser mit Tierkohle fielen einheitliche, gelb-grüne, rechteckige Blättchen an. Schmp. 211/212° (Zers.). Beim Veraschen blieb Zinkoxyd zurück. Die Flamme wurde von den Verbrennungsgasen intensiv blau gefärbt. Mit Perchlorsäure fielen büschlig verzweigte Nadeln, die mit dem Perchlorat von 1) identisch waren, denn der Schmp. und Misch-Schmp. war derselbe.

3. Styryl-pyridiniumperchlorat durch Kochen mit Zinkbromid in Eisessig.

1 g Bromid, 7 g Zinkbromid und 7 ccm Eisessig wurden 6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser fielen beim Abkühlen 600 mg gelbgrüne, schiefe Prismen. Nach dem Umkristallisieren zeigten sie den Schmp. 211/212° (Zers.). Durch den Misch-Schmp. mit der bei Versuch 2) angefallenen Substanz ließ sich die Identität beider nachweisen. Ebenso war der Schmp. und Misch-Schmp. der Perchlorate der gleiche von 171/172°. Die Ascheprobe zeigte wie bei 2) Zinkoxyd als Rückstand.

Wie bereits erwähnt, ließ sich das Zink aus dieser Substanz als Zinksulfid in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff nach der allgemein bekannten Methode ausfällen. Beim Einengen des Filtrates im Vakuum fiel dann aber mit der Styrylverbindung auch Natriumbromid bzw. Ammoniumbromid an, das aus dem als Puffer zugegebenen Natrium- bzw. Ammoniumacetat stammte, und das sich nicht vom Organischen, weder durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, noch durch Sublimation im Vakuum, trennen ließ.

4. Styryl-pyridiniumoxalat durch Zusammenschmelzen mit kristallwasserhaltiger Oxalsäure.

0,5 g Bromid wurden mit 2 g Oxalsäure (2 Mol. H_2O) im Glycerinbad bei 135/145° zusammengeschmolzen. Das Wasser und der Bromwasserstoff destillierten dabei ab. Die Oxalsäure zersetzte sich zum Teil. Nach etwa ½ Stunde schied sich kein Kondenswasser mehr ab. Die erkaltete Schmelze wurde in etwa 15 ccm heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten lange, haarfeine, schwach gelbe Nadeln. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser resultierten 300 mg Kristalle der eben beschriebenen Form vom Schmp. 119/120° (nach vorherigem Sintern). Auch aus dem Styryl-pyridiniumbromid, das entsprechend der Methode 6)

gewonnen worden war, ließ sich mit Oxalsäure ein Oxalat fällen, dessen Schmp. und Misch-Schmp. mit dem hier entstandenen übereinstimmten. Die Form und Farbe der Kristalle war dieselbe. Das hier gewonnene Oxalat gab mit Perchlorsäure nadelförmige Kristalle. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Perchlorat von 1) 171/172°. Die gewünschte Reaktion hatte also stattgefunden. Das Oxalat ist in Wasser schwer, in Äther unlöslich. Wasserfreie Oxalsäure war für diesen Versuch nicht zu gebrauchen, da sie erst bei 189° schmilzt, und dann bei dieser Temperatur bereits Zersetzung der Substanz eintrat.

5. Styryl-pyridiniumbromid durch Kochen mit Benzoylbromid.

1 g Bromid wurden mit 4 ccm Benzoylbromid im Ölbad erhitzt. Bei etwa 160° ging plötzlich alles in Lösung. Eine abgegossene Probe gab auf Zusatz von Äther einen schmierigen, weißen Niederschlag. Er wurde in Alkohol gelöst. Die Lösung fluoreszierte blau-violett. Aus dieser Lösung fielen mit Äther weiße, schwach gelbliche Nadeln, die unscharf bei 93/95° schmolzen. Die Hauptmenge des Ansatzes wurde 5 Minuten zum Sieden (220°) erhitzt. Nach längerem Stehen schieden sich gelbliche Kristalle ab. Auf Zusatz von Äther ließ sich die Menge noch vergrößern. Sie wurden abfiltriert und gut mit Äther gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Äther ließen sich 600 mg schwach gelbe Kristalle gewinnen, die, wie die der vorher abgenommenen Probe, bei etwa 93/95° schmolzen.

89,9 mg Sbst. 12% Verlust = 2 Moleküle H_2O (bei 56°).
Theor. 12,1% für 2 Moleküle.
196,1 mg CO_2, 38,2 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{12}NBr$ (262)	Ber.	59,45%	4,58%.
	Gef.	59,49%	4,72%.

Es ist also das Styryl-pyridiniumbromid entstanden, und nicht das Additionsprodukt mit Bromwasserstoff. Das Benzoyl-äthanol, das vielleicht als Zwischenprodukt auftreten könnte, ließ sich nicht abfangen. Es ließ sich aber nach der Methode von *„Schotten-Baumann“* herstellen (s. w. u.).

6. Styryl-pyridiniumbromid durch Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Druck.

Zur Durchführung der Reaktion erwies es sich am praktischsten, die Reagenzien in eine Ampulle (z. B. in eine der bekannten

Aluminiumchloridampullen) einzuschmelzen. Diese wurde dann in einem Autoklaven im Ölbad erhitzt. Um die Glaswandungen von dem Druck zu entlasten, wurde in den Autoklaven Xylol gegeben, das etwa denselben Siedepunkt hat wie das Reaktionsgemisch. Es erwies sich als ratsam, jeweils soviel Eisessig als Lösungsmittel zuzugeben, wie nötig war, um das Äthanol vorher beim Sieden in Lösung zu bringen. Wurde die nunmehr verschlossene Ampulle vorher im Wasserbad oder im Glycerinbad auf 100—130° erhitzt, so ging alles in Lösung, und auf diese Weise ließ sich eine homogene Durchmischung erreichen, während sich, wenn diese Maßnahme nicht angewandt wurde, am Boden eine konzentrierte Lösung bildete, in der leicht Zersetzung der Substanz eintrat. Es ist nicht zu empfehlen, in dem Autoklaven mit unverschlossenen Gefäßen zu arbeiten, da der Eisessig dessen Wandungen stark angreift. Ebenso genügt es nicht, Druckflaschen mit Gummi- oder Korkdichtung zu benutzen, da diese Substanzen bei der Reaktion zerstört werden. Glasstöpselflaschen lassen sich nur verwenden, wenn man bei der beschriebenen Methode in den Autoklaven eine Flüssigkeit gibt, die einen niedrigeren Siedepunkt hat als der Inhalt der Flasche, z. B. Wasser, da sie sonst, auch bei noch so fester Drahtwicklung, schon durch den geringsten Überdruck geöffnet werden. Diese geringe Öffnung genügt, um das Lösungsmittel hinausdestillieren zu lassen. Meist keilt aber andererseits der Überdruck von außen den Stöpsel so fest, daß die Flasche sich nur durch Abschlagen des Halses öffnen läßt, wenn nicht vorher bei dem Erhitzen der Hals gesprengt wird. Die oben beschriebene Methode erwies sich also in jeder Beziehung als die beste, und wurde infolgedessen bei allen Versuchen angewandt.

2 g Bromid wurden mit 5 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden im Autoklaven auf 220° im Ölbad erhitzt. Die Lösung war rot gefärbt. Sie wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, mit Tierkohle heiß filtriert, und dann im Vakuum bei 40° stark eingeengt. Beim Einengen zur Trockne im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalilauge fielen 1,7 g lange, gelbe Nadeln = 91% der Theorie. Sie waren sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton und unlöslich in Äther. Nach dem Umkristallisieren aus 2 Teilen Wasser kamen gelbliche Nadeln vom Schmp. 93/95°. Nach dem Trocknen über P_2O_5 war der Schmp. 101/102°. Schmp. und Misch-Schmp. des Perchlorates 171/172°.

Trocknen bei 20°.

145,6 mg Sbst. 12% Verlust = 2 Moleküle H_2O.

Theor. 12,1% für 2 Moleküle H_2O.

318,4 mg CO_2, 63,5 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{12}NBr$ (262)	Ber.	59,45%	4,58%.
	Gef.	59,68%	4,85%.

Eine sehr verdünnte, wäßrige Lösung von Styryl-pyridiniumbromid wurde mit einer Lösung von Chloranil in Chloroform 1:1000 geschüttelt. Es trat keine sichtbare Reaktion ein. Nach dem Zusatz von wenigen Tropfen einer 10%igen Natriumcarbonat-Lösung färbte sich die Lösung zunächst schwach grün. Nach kräftigem Schütteln fiel ein braun-grauer Niederschlag von feinen Nadeln, wahrscheinlich einer Molekülverbindung, aus. Sie wurde nicht weiter untersucht. Diese Reaktion wurde einerseits angestellt, um die spezifische Wirkung der *„Chloranilreaktion"* von *F. Kröhnke* [23]) auf Acalkyl-pyridiniumsalze zu prüfen, andererseits, um eventuell eine Farbreaktion auf Styryl-pyridiniumsalze zu finden, die einen schnellen und einwandfreien Nachweis ermöglicht hätte.

7. 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-(acetyl-äthanol)-(1).

1 g Bromid, 5 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid wurden 3 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad bei 140° gekocht. Die Lösung war nur sehr wenig gelblich gefärbt. Sie wurde mit 2 Teilen Wasser verdünnt und im Vakuum zweimal nach erneuter Wasserzugabe bei 40° stark eingeengt und dann im Exsiccator zur Trockne gebracht. Es kristallisierten 1,2 g des Acetyl-äthanols = 97% der Theorie. Es war leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 2 Teilen Alkohol unter Zusatz von wenig Äther fielen farblose, zerbrochene Blättchen vom Schmp. 173°.

110,8 mg Sbst. 1,13% Verlust (bei 100°).
228,7 mg CO_2, 49,4 mg H_2O.

		C	H
$C_{15}H_{16}O_2NBr$ (322)	Ber.	55,90%	4,97%.
	Gef.	56,29%	4,94%.

Aus Alkohol ohne Ätherzusatz kamen zunächst kurze, vierkantige Prismen vom Schmp. 95/96°. Sie waren anscheinend das Monohydrat, denn sie verloren mehr Wasser.

105,9 mg Sbst. 4,13% Verlust (bei 20°).
216,6 mg CO_2, 51,4 mg H_2O.

		C	H
$C_{15}H_{16}O_2NBr$ (322)	Ber.	55,90%	4,97%.
	Gef.	55,78%	5,39%.

23) F. Kröhnke, B. **68**, 1182 (1935).

Das Perchlorat kam aus Wasser in Form kleiner Nadeln und Stäbchen vom Schmp. 158–159°.

97,3 mg Sbst. Kein Verlust bei 20°.
188,4 mg CO_2, 40,7 mg H_2O.

		C	H
$C_{16}H_{16}O_6NCl$ (342,5)	Ber.	52,71%	4,69%.
	Gef.	52,70%	4,64%.

Versuche, aus diesem Acetyl-äthanol mit Pyridin oder Chinolin Essigsäure abzuspalten und so das Styryl-pyridiniumbromid zu gewinnen, scheiterten. Es entstanden immer nur rote Öle, aus denen kein kristallines Produkt zu gewinnen war.

8. 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-(benzoyl-äthanol)-(1).

2 g Bromid wurden in etwa 8 ccm Wasser und 10 ccm 10-n. NaOH gelöst und dann mit 4,8 ccm Benzoylbromid benzoyliert. Durch Zusatz von etwas Benzol wurde das übliche, unangenehme Zusammenballen der Substanz verhindert, da sich eine Emulsion bildete. Die Reaktion lieferte 2,5 g Rohprodukt = 69% der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus 4 Teilen Alkohol kamen auf Zusatz von wenig Äther 1,63 g vom Schmp. 121–124°. Durch weiteren Zusatz von Äther fiel noch eine zweite Fraktion (370 mg) vom Schmp. 120–123°. Die erste Fraktion wurde noch einmal wie oben benzoyliert. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mit wenig Äther blieben 1,1 g vom Schmp. 122–124°. Aus 5 Teilen Wasser kamen rautenförmige Tafeln. Die Substanz war anhydrisch und zeigte den Schmp. 124–125°. Beim Trocknen verloren sie ihr Kristallwasser sehr langsam.

139,8 mg Sbst. 6,51% Verlust (bei 56°).
320,1 mg CO_2, 61,3 mg H_2O.

		C	H
$C_{20}H_{18}O_2NBr$ (386)	Ber.	62,30%	4,69%.
	Gef.	62,45%	4,85%.

9. N-(β-Phenyl-äthyl)-pyridin-hydrobromid durch Reduktion des Styryl-pyridiniumbromids.

361 mg Styryl-pyridiniumbromid wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 30,5 mg Platindioxyd unter Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach etwa 8 Stunden waren 220 ccm des Gases aufgenommen, was etwa 4 Molekülen Wasserstoff entspricht. Die Aufnahme in der Zeiteinheit wurde dann sehr gering. Die Lösung roch angenehm fruchtartig. Nach dem Einengen im Vakuum bei 40° und im Exsiccator blieben 440 mg = 87% der

Theorie an farblosen, glänzenden, derben Nadeln. Sie waren leicht löslich in Wasser. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten sie den Schmp. 229°.

107,7 mg Sbst. 2,27% Verlust (bei 100°).
227,4 mg CO_2, 76,1 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{20}NBr$ (391)	Ber.	57,78%	7,41%.
	Gef.	57,55%	7,85%.

10. N-(β-Phenyl-äthyl)-piperidin-hydrobromid durch Reduktion von N-(β-Phenyl-äthyl)-pyridiniumbromid.

524,8 mg N-(β-Phenyl-äthyl)-pyridiniumbromid [24]) in 25 ccm Wasser nahmen in 75 Minuten beim Schütteln mit 45,9 mg Platindioxyd 158 ccm = 3 Moleküle Wasserstoff auf. Die Hydrierung verlief hier schneller als beim Styryl-pyridiniumbromid. Auch diese Lösung roch angenehm fruchtartig. Sie wurde nach dem Filtrieren im Vakuum bei 40° und dann im Exsiccator zur Trockne eingeengt. Es fielen 525 mg = 98% der Theorie farblose, glänzende, derbe Nadeln vom Schmp. 228/229° an. Sie waren in 5 Teilen Alkohol und in Wasser leicht löslich. Nach dem Umkristallisieren aus 10 Teilen Alkohol mit Tierkohle blieben 260 mg seidenartig glänzende Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem N-(β-Phenyl-äthyl)-piperidin-hydrobromid vom vorigen Versuch 229°. Die Identität beider Substanzen war damit bewiesen.

11. Dibromperbromid des Styryl-pyridiniumbromids (Perbromid 1).

150 mg (= 1/2000 Mol.) Styryl-pyridiniumbromid wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit etwa 3 ccm einer 1-n Brom-Eisessig-Lösung (Überschuß) bei Zimmertemperatur versetzt. Es fiel augenblicklich ein Niederschlag von goldgelben, feinen, zerbrochenen Blättchen. Sie wurden filtriert und mit Eisessig und Äther gewaschen. Es blieben 200 mg = 94% der Theorie vom Schmp. 192/193°. Die Schmelze war dunkelrot gefärbt; bei etwa 160/165° hellte die Farbe etwas auf. Beim Kochen in Eisessig färbte sich die Lösung rot und schied beim Erkalten rote Blättchen vom Schmp. 182° (unter Rotfärbung) aus (Perbromid 2 s. w. u.). Da das Perbromid in Wasser praktisch unlöslich ist, empfiehlt es sich, die Herstellung in diesem Lösungsmittel vorzunehmen. Diese Methode wurde bei dieser Arbeit auch immer an-

24) F. Kröhnke, B. **67**, 666 (1934).

gewandt. Zu diesem Zweck wurde das Styryl-pyridiniumbromid in Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Bromwasser versetzt.

Da die Substanz ein Perbromid war, machte sie aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Beim Kochen mit Aceton trat Entfärbung ein. Der stechende Geruch zeigte deutlich das entstandene Bromaceton an. Da Perbromide oft leicht ihr Brom wieder abgeben, wurde es nur bei Zimmertemperatur ohne Vakuum über Calciumchlorid getrocknet (kein Verlust).

156,6 mg Sbst. 212,4 mg CO_2, 41,2 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{12}NBr_3$ (422)	Ber.	36,97%	2,85%.
	Gef.	36,99%	2,92%.

12. Hochschmelzende Form des Styryl-pyridiniumbromids durch Debromierung des Perbromids 1.

200 mg des Perbromids 1 wurden mit einer Lösung von Aceton und Eisessig = 1:1 in der Kälte behandelt. Das Perbromid löste sich langsam. Es blieb eine gelbliche Lösung, aus der mit Äther 120 mg = 93% der Theorie stäbchenförmige Kristalle fielen. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig mit Äther zeigten sie den konstanten Schmp. 129/130°. Es müßte eigentlich Styryl-pyridiniumbromid vom Schmp. 93/95° sein. Der Misch-Schmp. mit diesem Styryl-pyridiniumbromid gab eine deutliche Depression. Er lag bei 95/115°. Da die Verbrennungen aber auf die erwartete Substanz stimmten, mußte hier die höher schmelzende Form vorliegen. Die Substanz kristallisierte mit zwei Molekülen Kristallwasser, und schmolz wasserfrei bei 159/160°. Sie war sehr leicht löslich in Wasser und zeigte dabei typische, blaue Fluoreszenz.

112,3 mg Sbst. (lufttrocken) 217,8 mg CO_2, 49,1 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{16}O_2NBr$ (298)	Ber.	52,35%	4,70%.
	Gef.	52,90%	4,86%.

77,2 mg Sbst. 12,0% Verlust = 2 Moleküle H_2O.
Theor. 12,1% Verlust für 2 Moleküle H_2O.
168,2% mg CO_2, 32,0 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{12}NBr$ (262)	Ber.	59,54%	4,58%.
	Gef.	59,42%	4,61%.

13. N-(β-Phenyl-äthyl)-piperidin-hydrobromid durch Reduktion des hochschmelzenden Styryl-pyridiniumbromids.

224,4 mg Styryl-pyridiniumbromid (Schmp. 129/130°) wurden in etwa 20 ccm Wasser mit 24,8 mg Platindioxyd unter Wasserstoff geschüttelt. In etwa 2½ Stunden waren 80 ccm = 4 Moleküle Wasserstoff aufgenommen, wonach die Aufnahmegeschwindigkeit sehr stark herabsank. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum bei 40° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand in Alkohol gelöst, und mit wenig Äther zur Kristallisation gebracht. Es fielen feine Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. mit dem früher gewonnenen N-(β-Phenyl-äthyl)-piperidin-hydrobromid 229°. Das Ausgangsmaterial war also tatsächlich das höher schmelzende Isomere des Styryl-pyridiniumbromids.

14. Dibromperbromid des Dibrom-styryl-pyridiniumbromids (Perbromid 2).

260 mg Styryl-pyridiniumbromid wurden in 30 ccm Eisessig gelöst. In die siedende Lösung wurden 6 ccm einer 1-n Brom-Eisessig-Lösung gegeben. Beim Abkühlen kristallisierten aus der roten Lösung 520 mg = 96% der Theorie zugespitzte Blättchen. Sie wurden nach dem Filtrieren mit Eisessig und Äther gedeckt, und schmolzen dann bei 182° unter Rotfärbung. Auch bei der Herstellung dieses Perbromids empfiehlt es sich, da das Perbromid 2 in Wasser nicht löslich ist, die Herstellung durch Zugabe von überschüssigem, gesättigtem Bromwasser zur wäßrigen, siedenden Lösung des Styryl-pyridiniumbromids vorzunehmen. Die ausgefallene Substanz war ein Perbromid, denn sie schied aus Kaliumjodid-Lösung Jod aus. Beim Behandeln mit Aceton entfärbte sie sich. Das dabei entstehende Bromaceton ließ sich deutlich durch seinen typischen, stechenden Geruch nachweisen. Die Substanz gab leicht Brom ab, denn sie roch, trotz guten Waschens mit Eisessig, immer noch nach Brom. Dadurch waren wohl auch die etwas zu hohen Verbrennungswerte zu erklären. Sie wurde deshalb auch nur bei Zimmertemperatur ohne Vakuum getrocknet. Sie verlor dabei nichts an Gewicht.

176,4 mg Sbst., 176,9 mg CO_2, 35,4 mg H_2O.
154,1 mg Sbst., 154,4 mg CO_2, 30,6 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{12}NBr_5$ (582)	Ber.	26,80%	2,07%.
	Gef.	27,35%	2,23%.
		27,34%	2,21%.

15. Dibrom-styryl-pyridiniumbromid durch Debromierung des Perbromids 2.

290 mg Perbromid 2 wurden mit Aceton gekocht. Es trat Entfärbung ein. Als Rückstand blieben 200 mg = 93% der Theorie weiße Kristalle. Sie wurden nach dem Filtrieren mit Aceton und Äther gewaschen. Sie waren leicht löslich in Methanol, schwerer in Äthanol, ziemlich leicht in Wasser. Aus 6 ccm Methylalkohol fielen mit etwas Äther 150 mg kleine, prismatische Kristalle vom Schmp. 191/192° unter Rotfärbung. Misch-Schmp. mit dem Perbromid 2 ebenfalls 191/192°. Die Substanzen waren aber nicht identisch, wie aus der Farbe, Löslichkeit und ihrem chemischen Verhalten hervorging. Das hier vorliegende Dibromid enthielt kein freies Brom, was schon auf Grund seiner Herstellung nicht anzunehmen war, denn es war keine Spur von ausgeschiedenem Jod beim Zusatz von Kaliumjodid-Lösung nachzuweisen. Wahrscheinlich bildet sich beim Erhitzen oder beim Schmelzen aus dem Perbromid 1 das Dibrom-styryl-pyridiniumbromid, was den gleichen Schmelzpunkt am besten erklären würde.

158,4 mg Sbst. Kein Verlust (bei 100°).
216,7 mg CO_2, 42,1 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{12}NBr_3$ (422)	Ber.	36,97%	2,85%.
	Gef.	37,31%	2,95%.

16. p-Chlorstyryl-pyridiniumbromid.

Aus 1 g 1-(p-Chlorphenyl)-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)[25]) ließ sich durch Behandeln mit 3 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid nach der oben beschriebenen Methode in guter Ausbeute das p-Chlorstyryl-pyridiniumbromid gewinnen. Es waren gelbe Nadeln, die nur wenig mehr als die des einfachen Styryl-pyridiniumbromids gefärbt waren. Die Löslichkeiten waren auch etwa dieselben. Die Lösungen in Wasser und Alkohol waren gelb; sie fluoreszierten blau-grün. Der Schmp. lag nach dem Umkristallisieren aus 2 Teilen Wasser bei 98/99°. Es lag das Dihydrat vor, denn beim Trocknen verloren sie 2 Moleküle Kristallwasser. Der Schmp. nach dem Trocknen war 229° (Zers.) nach vorherigem Sintern bei 222°.

143,4 mg Sbst. 10,68% Verlust (bei 20°) = 2 Mol. H_2O.
Theor. 10,83% für 2 Moleküle H_2O.
276,5 mg CO_2, 51,7 mg H_2O.

25) F. Kröhnke, B. **68**, 1354 (1935).

		C	H
$C_{13}H_{11}NClBr$ (296,5)	Ber.	52,51%	3,71%.
	Gef.	52,59%	4,01%.

Chloranil-Reaktion: Ohne Kaliumcarbonat keine sichtbare Reaktion. Nach dem Zusatz von Kaliumcarbonat färbte sich die Lösung gelb-grün, dann fiel nach kräftigem Schütteln ein braungrauer Niederschlag von feinen Nadeln. Es wurde nicht weiter untersucht.

17. Bromierung des p-Chlorstyryl-pyridiniumbromids.

Eine Probe des p-Chlorstyryl-pyridiniumbromids wurde bei Zimmertemperatur in Eisessig mit überschüssiger Brom-Eisessig-Lösung behandelt. Es fielen orange-rote Nädelchen, die mit Eisessig und Äther gedeckt wurden. Schmp. 130/131°. Es lag ein Perbromid vor, denn die Substanz machte aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei, das durch Stärke einwandfrei nachgewiesen wurde. Beim Behandeln mit Aceton war deutlich Bromaceton zu riechen.

18. Debromierung des Perbromids des p-Chlorstyryl-pyridiniumbromids.

Eine Probe des Perbromids wurde mit Aceton und Eisessig = 1:1 kalt behandelt. Die rote Farbe verschwand und alles ging in Lösung. Auf Zusatz von Äther fielen gelbe Nadeln. Sie wurden mit Äther gedeckt. Nach dem Trocknen auf Ton war der Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial, dem p-Chlorstyryl-pyridiniumbromid 98/99°. Sie verloren beim Trocknen 10,6% = 2 Moleküle Kristallwasser (Theor. für 2 Moleküle 10,8%). Der Schmp. und Misch-Schmp. nach dem Trocknen war 229° (Zers.) nach vorherigem Sintern bei 222°. Es entstand also in diesem Fall keine isomere Form wie beim Styryl-pyridiniumbromid.

19. 1-(2'-, 6'-Dichlorphenyl)-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1).

Die Herstellung geschah nach der Methode von *F. Kröhnke* [26]). 6 g 2-, 6-Dichlorbenzaldehyd und 6 g Phenacyl-pyridiniumbromid wurden in 65 ccm Alkohol und 6 ccm Wasser gelöst. Bei 0° wurden zu dieser Lösung 2,16 ccm 10-n Natronlauge zugegeben, und diese dann bei 0° stehen gelassen. Nach 1½ Stunden fielen nach dem Animpfen eine große Menge gelb-grüner Kristalle. Sie wurden nach 18stündigem Stehen im Eisschrank filtriert und mit Äther

26) F. Kröhnke, B. **66,** 604 (1933); B. **67,** 656 (1934); B. **68,** 1351 (1935).

gewaschen. Zu der Mutterlauge wurden noch 4 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 1,46 ccm 10-n Natronlauge gegeben. Nach zwei Tagen konnten daraus noch 2,65 g Kristalle wie die der ersten Fraktion gewonnen werden. Gesamtausbeute 7,7 g. Durch Umkristallisieren aus 5 Teilen 50%igem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ließen sich 6,62 g = 87% der Theorie stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 283/284° gewinnen. Sie waren in kaltem Wasser etwa 1:50, beim Sieden etwa 1:5 löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

107,8 mg Sbst. Kein Verlust (bei 100°).
177,5 mg CO_2, 37,4 mg H_2O.

			C	H
$C_{13}H_{12}ONCl_2Br$	(349)	Ber.	44,70%	3,44%.
		Gef.	44,91%	3,86%.

Die feinen Nadeln des Perchlorates schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 235/236°.

20. 1-(2'-, 6'-Dichlorphenyl)-2-pyridiniumbromid-(acetyl-äthanol)-(1).

1 g 1-(2'-, 6'-Dichlorphenyl)-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), 5 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid wurden bei 140° 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die schwach gelblich gefärbte Lösung wurde mit 2 Teilen Wasser verdünnt, heiß mit Tierkohle filtriert und im Vakuum bei 40° und dann im Exsiccator zur Trockne eingeengt. Es blieben 1 g = 90% der Theorie lange, zu Bündeln vereinigte Nadeln von perlmutterartigem Glanz. Sie lösten sich leicht in heißem Alkohol und in Wasser bei Zimmertemperatur. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus 10 Teilen Alkohol mit Tierkohle unter Zusatz von wenig Äther resultierten stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 214/219° (Zers.).

112,1 mg Sbst. Kein Verlust (bei 100°).
190,0 mg CO_2, 38,2 mg H_2O.

			C	H
$C_{15}H_{14}O_2NCl_2Br$	(391)	Ber.	46,03%	3,58%.
		Gef.	46,22%	3,78%.

21. 2-, 6-Dichlorstyryl-pyridiniumbromid.

1 g 1-(2'-, 6'-Dichlorphenyl)-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) wurde mit 5 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid nach der

bekannten Methode behandelt. Die Lösung war rot, enthielt aber keine festen Zersetzungsprodukte. Nach dem Aufarbeiten, das in der üblichen schon beschriebenen Weise geschah, blieben 800 mg = 85% der Theorie. Sie wurden aus 20 Teilen Alkohol mit Tierkohle umkristallisiert. Die farblosen, lanzett-förmigen Nadeln zeigten den Schmp. 283/284°, nachdem sie bei 176° etwas zusammengesintert waren. Sie waren leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und unlöslich in Äther.

123,8 mg Sbst. Kein Verlust (bei 100°).
213,9 mg CO_2, 33,9 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{10}NCl_2Br$ (331)	Ber.	47,13%	3,02%.
	Gef.	47,12%	3,04%.

Das Perchlorat lieferte aus Wasser und aus 50%igem Alkohol zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 218/219°.

22. Bromierung des 2-, 6-Dichlorstyryl-pyridiniumbromids.

Eine in Eisessig gelöste Probe des 2-, 6-Dichlorstyryl-pyridiniumbromids gab nach Zusatz von überschüssiger Brom-Eisessig-Lösung einen Niederschlag von orangefarbigen Nadeln. Sie wurden mit Eisessig und Äther gewaschen und zeigten dann den Schmp. 154/155°. Es lag auch hier ein Perbromid vor, denn aus einer Kaliumjodid-Lösung wurde Jod ausgeschieden, und Aceton wurde zu Bromaceton bromiert, das an dem stechenden Geruch nachgewiesen werden konnte.

23. Debromierung des Perbromids des 2-, 6-Dichlorstyryl-pyridiniumbromids.

Eine Probe des Perbromids wurde bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch von Eisessig und Aceton = 1:1 behandelt. Nach einiger Zeit war alles gelöst. Aus der farblosen Lösung fielen auf Zusatz von Äther Kristalle, deren Schmp. und Misch-Schmp. mit 2-, 6-Dichlorstyryl-pyridiniumbromid bei 283/284° (Zers.) lag. Auch hier ließ sich nicht die andere isomere Form gewinnen.

24. p-Nitrostyryl-pyridiniumbromid.

2 g 1-(p-Nitrophenyl)-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) [27]) wurden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid in der angegebenen Weise behandelt. Beim Einengen zur Trockne blie-

27) F. Kröhnke, B. **67**, 662 (1934).

ben 1,65 g = 82,5% der Theorie gelbe Kristalle. Sie waren sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther. Die Substanz wurde in etwa 4 Teilen Wasser gelöst. Aus der gelben, nicht fluoreszierenden Lösung schieden sich sehr feine, schwach gelb gefärbte Nadeln ab, die sich zu gallertigen Klumpen zusammenballten. Sie zeigten im auffallenden Licht deutliche Opaleszenz. Die abfiltrierte, noch sehr viel Wasser enthaltende Substanz wurde zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Beim weiteren Trocknen über Phosphorpentoxyd verlor sie dann noch 1,5% (bei 20°). Schmp. nach dem Trocknen: ab 240° beginnt Sinterung und Zersetzung, bei 268/270° Schmelzen (Zers.).

173,5 mg Sbst. 321,0 mg CO_2, 58,8 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{11}O_2N_2Br$ (307)	Ber.	50,81%	3,58%.
	Gef.	50,46%	3,77%.

Chloranilreaktion: Ohne Kaliumcarbonat trat keine sichtbare Reaktion ein. Nach dem Zusatz von Kaliumcarbonat färbte sich die Lösung intensiv gelb. Nach kräftigem Schütteln fiel ein braungrauer Niederschlag von feinen Nadeln. Er wurde nicht weiter untersucht.

25. 2-, 5-Dichlorstyryl-pyridiniumbromid.

Nach der beschriebenen Methode ließen sich aus 1 g 1-(2'-, 5'-Dichlorphenyl)-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) [28]) mit 3 ccm Eisessig und 2 ccm Essigsäureanhydrid in sehr guter Ausbeute kaum gelblich gefärbte, zentimeterlange Nadeln gewinnen. Die Löslichkeiten waren etwa so wie beim Styryl-pyridiniumbromid. Sie wurden aus wenig Wasser umkristallisiert. Die Lösung war schwach gelb gefärbt und fluoreszierte blau-grün. Die Substanz schmolz bei etwa 260° (starke Zers.). Schon vor dem Schmelzen trat Verfärbung ein.

117,1 mg Sbst. Kein Verlust (bei 100°).
203,1 mg CO_2, 34,3 mg H_2O.

		C	H
$C_{13}H_{10}NCl_2Br$ (331)	Ber.	47,13%	3,02%.
	Gef.	47,30%	3,26%.

28) F. Kröhnke, B. **68**, 1454 (1935).

26. 1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthylen.

3 g 1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) [29]) wurden mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid bei 130/140° 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung war dunkelgelb und zeigte eine grün-gelbe Fluoreszenz. Nach dem Verdünnen mit etwa 2 Teilen Wasser und dem Behandeln mit Tierkohle wurde sie im Vakuum bei 40° und anschließend im Exsiccator fast zur Trockne eingedampft. Es blieb ein braun-grüner Kristallbrei, aus dem nach dem Trocknen auf Ton 1,76 g = 62% der Theorie an olivgrünen Kristallen gewonnen wurden. Sie waren sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Chloroform (etwa 1:10) und unlöslich in Äther. Sie wurden aus einem Gemisch von 4 Teilen Chloroform und 1 Teil Alkohol mit Tierkohle unter Zusatz von wenig Äther umkristallisiert. Es blieben 1,55 g dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 189° (Zers.).

87,5 mg Sbst. 6,53% Verlust (bei 100°) = 1 Molekül H_2O.
Theor. 6,94% für 1 Molekül H_2O.
168,2 mg CO_2, 33,3 mg H_2O.

		C	H
$C_{11}H_{10}ONBr$ (252)	Ber.	52,38%	3,97%.
	Gef.	52,43%	4,23%.

Mit Perchlorsäure fielen derbe, spitze Nadeln von hellgelber Farbe. Schmp. 148° (geringe Zers.). Das Perchlorat war nur wenig dunkler gefärbt als das des folgenden Versuches.

27. Versuch der Wasserabspaltung aus 1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) unter Druck im Autoklaven.

3 g 1-Furyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) [30]), 20 ccm Eisessig und 6 ccm Essigsäureanhydrid wurden 5 Stunden im Autoklaven auf 220° im Ölbad erhitzt. Die Substanz war stark zersetzt. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, und die festen Zersetzungsprodukte abfiltriert. Nach dem Behandeln mit Tierkohle und dem Einengen im Vakuum bei 40° blieb dann im Exsiccator ein schmutzig-grüner Kristallbrei, der auf Ton abgestrichen wurde. Es fielen so 1,1 g = 40% der Theorie gelb-braune Nädelchen an. Sie waren leicht in Wasser löslich, mäßig in Alkohol und in Chloroform und unlöslich in Äther. Aus 90prozentigem Alkohol kamen, nach dem Klären mit Tierkohle, auf Zusatz von Äther hellgelbe Nadeln vom Schmp. 290° (Zers.). Die Lösungen waren gelb gefärbt und fluoreszierten grün.

29) F. Kröhnke, B. **67**, 664 (1934).
30) F. Kröhnke, B. **67**, 664 (1934).

Kein Verlust bei 100°.
102,1 mg Sbst., 198,9 mg CO_2, 40,0 mg H_2O.
135,4 „ „ 263,2 „ „ 51,1 „ „
106,6 „ „ 208,3 „ „ 41,6 „ „
101,9 „ „ 4,75 ccm N (T = 28,0°, p = 762,0 mm).

		C	H	N
$C_{11}H_{10}ONBr$ (252)	Ber.	52,38%	3,97%	5,56%.
	Gef.	53,13%	4,35%	5,15%.
		53,02%	4,19%.	
		53,29%	4,24%.	

Das Perchlorat fiel aus der wäßrigen Lösung in Form rautenförmiger Blättchen aus, die bei 207° unter Zersetzung schmolzen.

28. 1-Trimethyl-2-pyridiniumbromid-(acetyl-äthanol)-(1).

1 g 1-Trichlormethyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) [31]) wurde mit 5 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad bei 140/150° zum Sieden erhitzt. Die Lösung war etwas gelb gefärbt. Nach dem Verdünnen mit 2 Teilen Wasser wurde sie heiß mit Tierkohle filtriert, und dann im Vakuum bei 40° und anschließend im Exsiccator zur Trockne gebracht. Es blieben 940 mg = 85% der Theorie derbe Kristalle zurück. Aus 5 Teilen Alkohol kamen, nach dem Behandeln mit Tierkohle, farblose, rautenförmige Täfelchen vom Schmp. 208/209° (Zers.). Sie waren leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Der Geschmack war süßlich, daneben etwas bitter.

124,6 mg Sbst. 4,64% Verlust (bei 100°) = 1 Molekül H_2O.
Theor. 4,86% für 1 Molekül H_2O.
151,6 mg CO_2, 37,7 mg H_2O.
145,0 mg Sbst. 177,6 mg CO_2, 42,8 mg H_2O.

		C	H
$C_{10}H_{11}NCl_3Br$ (363,5)	Ber.	33,00%	3,03%.
	Gef.	33,18%	3,44%.
		33,40%	3,28%.

Die zerbrochenen Blättchen des Perchlorates schmolzen bei 205/206°.

Bei dem Versuch, das 1-Trichlormethyl-2-pyridiniumbromid-äthylen nach der beschriebenen Methode zu gewinnen, trat bei 220° starke Zersetzung ein. Aber auch aus diesem Ansatz ließ sich beim Aufarbeiten nur das 1-Trichlormethyl-2-pyridiniumbromid-(acetyl-äthanol)-(1) gewinnen.

---

31) F. Kröhnke, B. **67**, 664 (1934).

29. N-(n-Propyl)-pyridiniumbromid [32]).

21 g n-Propylbromid und 14,7 g Pyridin (10prozentiger Überschuß) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Am Schluß der Reaktion hatte sich ein einheitliches gelbes Öl gebildet. Nach dem Abkühlen wurde es mit Äther versetzt. Beim Anreiben kamen fast farblose Kristalle, die während des Absaugens ständig unter Äther gehalten wurden, da sie sehr hygroskopisch waren. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Paraffin blieben 33 g = 88% der Theorie. Schmp. 80° (Vakuum).

30. 1-Phenyl-2-äthyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) [33]).

25 g N-(n-Propyl)-pyridiniumbromid und 25 ccm Benzaldehyd wurden in 250 ccm Alkohol gelöst, und bei 0° mit 5 ccm 10-n Natronlauge versetzt. Nach 35stündigem Stehen im Eisschrank wurde die Lösung auf das Doppelte mit Wasser verdünnt, dreimal alkalisch und dann, nach dem Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure, zweimal sauer ausgeäthert. Die Lösung wurde mit Tierkohle filtriert, und im Vakuum bei 40° eingeengt. Beim Anreiben fielen 6,5 g Kristalle = 17% der Theorie, die mit Aceton und Äther gewaschen wurden. Sie lösten sich in 3—4 Teilen Alkohol. In Aceton und Äther waren sie unlöslich. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mit etwas Tierkohle kamen fast farblose Polyeder vom Schmp. 199/202°.

189,5 mg Sbst. Kein Verlust (bei 100°).
406,5 mg CO_2, 106,8 mg H_2O.

		C	H
$C_{15}H_{18}ONBr$ (308)	Ber.	58,44%	5,84%.
	Gef.	58,50%	6,28%.

31. 1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-isochinoliniumbromid-(acetyl-äthanol)-(1) durch Kochen am Rückflußkühler.

1 g 1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1) [34]) wurde mit 5 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die kaum gefärbte Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Sie hatte einen angenehmen fruchtartigen Geruch. Nach

32) Siehe auch H. Decker, J. pr. **84**, 436 (1911).
33) Siehe auch F. Kröhnke, B. **68**, 1356 (1935).
34) F. Kröhnke, B. **68**, 1358 (1935).

dem Behandeln mit Tierkohle bei höchstens 50° wurde sie im Vakuum bei 40° zur Trockne eingeengt. Es blieben farblose, prismatische Säulen zurück. Ausbeute 1 g = 92% der Theorie. Aus 10 Teilen 50° heißem Alkohol fielen mit Äther ganz feine, kurze Nadeln. Schmp. vor und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd 96/98° unter Bildung einer milchig-trüben, gelben Schmelze. Die Trübung wurde durch feine Gasbläschen hervorgerufen, die bei 110° sichtbar wurden. Die Substanz wurde also dabei zersetzt. Sie war schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, spielend in Chloroform und unlöslich in Äther. Beim Erwärmen der Lösungen auf über 50° färbten sie sich gelb. Dann ließ sich aus ihnen nichts mehr zur Kristallisation bringen. Nach dem Einengen solcher Lösungen im Vakuum blieb dann ein gelbes Öl zurück, das nicht kristallisierte. Über das Verhalten gegen Alkalien s. Allgem. Teil S. 15 u. f.

108,6 mg Sbst. 4,75% Verlust (bei 20°).
246,2 mg CO_2, 47,2 mg H_2O.
85,8 mg Sbst. 195,4 mg CO_2, 35,7 mg H_2O.

			C	H
$C_{25}H_{21}O_2NClBr$	(482,5)	Ber.	62,18%	4,37%.
		Gef.	61,93%	4,82%.
			62,11%	4,73%.

Die Stäbchen und Nadeln des Perchlorates zersetzten sich unter Gasentwicklung bei 100°. Ein Schmelzen war nicht zu erkennen.

32. 1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-isochinoliniumbromid-(acetyl-äthanol)-(1) nach der Methode von Einhorn und Hollandt[35]).

440 mg 1-(o-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1) (= 1/1000 Mol.) wurden in 8,8 ccm Eisessig suspendiert und dann bei Zimmertemperatur mit 1 ccm Pyridin und 130 mg Acetylbromid versetzt. Nach längerem Stehen unter wiederholtem Umschütteln ging alles in Lösung. Auf Zusatz von 8,8-n Bromwasserstoffsäure fielen 320 mg feine Nadeln = 67% der Theorie. Sie lösten sich spielend in Methanol und gaben nach dem Behandeln mit Tierkohle unter Zusatz von Äther feine Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem entsprechenden Acetyl-äthanol des vorigen Versuches: Bei etwa 95° Gelbfärbung und Gasentwicklung. Das gesamte Verhalten dieser Substanz stimmte mit der, die durch Kochen am Rückflußkühler mit Eisessig und Essigsäureanhydrid gewonnen worden war, überein. Sie waren also identisch.

35) Einhorn und Hollandt, Ann. **301**, 95 (1898).

103,7 mg Sbst. 7,41% Verlust (bei 20°) = 2 Moleküle H_2O.
Theor. 6,95% für 2 Moleküle H_2O.
235,7 mg CO_2, 43,5 mg H_2O.

			C	H
$C_{25}H_{21}O_2NClBr$	(482,5)	Ber.	62,18%	4,37%.
		Gef.	61,99%	4,66%.

33. α-Naphthyl-(methyl-pyridiniumbromid).

2 g Naphthyl-α-methylbromid [36]), das noch etwas α-Methylnaphthalin von der Herstellung enthielt, wurden mit 2 g Pyridin (Überschuß) zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Schale gegossen, auf Eis gekühlt und angeimpft. Es erstarrte zu einer festen, gelben, kristallinen Masse. Ausbeute 1,62 g. Aus 3 Teilen Alkohol fielen nach dem Reinigen mit Tierkohle durch wenig Äther farblose, sechsseitige Prismen oder zerbrochene Blättchen. Sie lösten sich leicht in Wasser und Alkohol, in Äther waren sie unlöslich. Schmp. vor und nach dem Trocknen: nach dem Sintern bei 114° bildete sich bei 120° eine zähe Schmelze, die erst bei 135° herabfloß. Die Substanz war schwer verbrennlich. Erst bei der Anwendung eines Gemisches von Bleichromat und Kaliumbichromat = 1:10 zeigte sie die richtigen Analysenwerte.

122,4 mg Sbst. 5,56% Verlust (bei 56°) = 1 Molekül H_2O.
Theor. 5,61% für 1 Molekül H_2O.
286,8 mg CO_2, 52,7 mg H_2O.

			C	H
$C_{16}H_{14}NBr$	(300)	Ber.	64,00%	4,66%.
		Gef.	63,90%	4,82%.

34. Versuch der Herstellung des 1-Phenyl-2-(triäthyl-ammoniumbromid)-äthanols-(1).

3 g Styrolbromhydrin [37]) wurden mit 1,5 g Triäthylamin im Ölbad erhitzt. Die Lösung siedete bei etwa 90° kurze Zeit; darauf erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer festen Masse. Es wurde noch etwa ½ Stunde bei 100° gehalten, danach war nur noch geringer Geruch nach Triäthylamin wahrnehmbar. Aus der gelben, mit Tierkohle behandelten, alkoholischen Lösung fielen beim Abkühlen farblose, vierseitige Prismen. Ausbeute 1,5 g = 56% der Theorie (berechnet auf Triäthyl-ammoniumbromid). Sie zeigten

36) W. Wislicenus und Elvert, B. **49**, 2822 (1916).
37) J. Read und W. G. Reid, Journ. chem. Soc., London **1928**, 1487.

auch nach wiederholtem Umkristallisieren den Schmp. 246/247°, nach vorherigem Sintern bei 240°. Dieser Schmp. stimmt praktisch mit dem im „Beilstein“ angegebenen von 248°, Sintern bei 242°, überein.

203,3 mg Sbst. Kein Verlust (bei 100°).
295,2 mg CO_2, 159,6 mg H_2O.

		C	H
$C_6H_{16}NBr$ (182)	Ber.	39,56%	8,79%.
	Gef.	39,60%	8,72%.

Der Schmelzpunkt und die Analyse ergaben, daß also nicht das erwartete Produkt, sondern Triäthyl-ammoniumbromid entstanden war.

35. Versuch der Herstellung des 1-Phenyl-2-(diäthyl-ammoniumbromid)-äthanols-(1).

1 g Styrolbromhydrin [38]) und 0,4 g Diäthylamin wurden im Ölbad erhitzt. Bei etwa 65/70° trat die Reaktion ein. Es schieden sich dünne Blättchen ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und wenig Äther fielen Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. mit Diäthyl-ammoniumbromid 213/214°. Der Schmp. stimmte mit dem im „Beilstein“ angegebenen überein. Auch hier war nicht die gewünschte Reaktion eingetreten, sondern es hatte Spaltung und Bildung von Diäthyl-ammoniumbromid stattgefunden. Weder hier noch bei der vorigen Reaktion wurde versucht, das andere Spaltstück, das Styroloxyd sein könnte, zu isolieren.

38) J. Read und W. G. Reid, Journ. chem. Soc., London **1928**, 1487.

Die vorliegende Arbeit führte ich im Chemischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Dr. Fritz Kröhnke aus.

Ich möchte Herrn Dr. Fritz Kröhnke auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die stets gewährte Unterstützung und Förderung aussprechen.

Lebenslauf.

Am 5. August 1909 wurde ich, Johannes Wolff, zu Berlin als Sohn des Kaufmanns Otto Wolff und seiner Ehefrau Selma, geb. Winzer, geboren. Ich besuchte die 212. Gemeindeschule und dann die Kirschner-Schule (Oberrealschule) in Berlin, die ich Ostern 1929 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin Chemie, chemische Technologie, Physik, Biologie, Physiologie und Geographie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten: Baetzner, Bodenstein, Dessoir, Freundlich, Graebner, Hahn, Heß, Hesse, Johnsen, Kniep, Köhler, Krause, Krebs, Leuchs, Marckwaldt, Nernst, Noack, Ohle, Pilger, Riesenfeldt, Rona, Schiff, Schlenk, Solger, Steudel, Straus, Wehneldt, Weißenberg, Zimmer.